

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Alain BERTON

Ingénieur-Chimiste I. C. P.

1^{re} THÈSE. — Spectres d'absorption par réflexion de
substances en poudre, dans le visible
et l'ultraviolet.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 mai 1943, devant la Commission d'examen

MM. HACKSPILL, *Président.*

WYART }
AUDUBERT } *Examineurs.*

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1944

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Alain BERTON
Ingénieur-Chimiste I. C. P.

1^{re} THÈSE. — Spectres d'absorption par réflexion de
substances en poudre, dans le visible
et l'ultraviolet.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 mai 1943, devant la Commission d'examen

MM. HACKSPILL, *Président.*

WYART
AUDUBERT } *Examineurs.*

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1944

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen. M. P. MONTEL

PROFESSEURS

Charles PÉREZ. T	Zoologie.	GAULT T	Chimie (P. C. B.).
Paul MONTEL T	Théorie des fonctions.	CROZE T	Physique théorique et Physique céleste.
L. BLARINGHEM. T	Botanique.	DUPONT T	Théories chimiques.
G. JULIA. T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	VALIRON T	Calcul différentiel et intégral.
C. MAUGUIN. T	Minéralogie.	BARRABÉ	Géologie structurale et géologie appliquée.
A. DENJOY T	Géométrie supérieure.	F. PERRIN.	Théories physiques.
L. LUTAUD T	Géographie physique et Géologie dynamique.	VAVON T	Analyse et mesures chimiques.
G. BRUHAT T	Physique.	G. DARMOIS T	Mathématiques générales.
E. DARMOIS. T	Enseignement de Physique.	CHATTON T	Biologie maritime.
A. DEBIERNE T	Electronique et Radioactivité.	AUBEL	Chimie biologique.
L. DUNOYER. T	Chimie physique.	J. BOURCART.	Géographie physique et Géologie dynamique.
M. JAVILLIER. T	Chimie biologique.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
Henri VILLAT. T	Mécanique des fluides et applications.	PLANTEFOL T	Botanique.
Ch. JACOB. T	Géologie.	CABANNES T	Recherches physiques.
P. PASCAL. T	Chimie générale.	GRASSÉ. T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
M. FRÉCHET. T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.	PRÉVOST	Chimie organique.
E. ESCLANGON. T	Astronomie.	BOULIGAND.	Mathématiques.
H. BÉGHIN T	Mécanique physique et expérimentale.	CHAUDRON	Chimie
FOCH T	Mécanique expérimentale des fluides.	WYART	Minéralogie.
PAUTHENIER. T	Electrotechnique générale.	TEISSIER	Zoologie.
De BROGLIE. T	Théories physiques.	MANGENOT	Biologie végét. (P. C. B.).
CHRÉTIEN.	Optique appliquée.	P. AUGER.	Physique.
PRENANT T	Anatomie et Histologie comparées.	MONNIER	Physiologie générale.
COMBES. T	Physiologie végétale.	PIVETEAU	Géologie.
GARNIER T	Application de l'analyse à la géométrie.	ROCARD	Physique.
PÉRÈS. T	Mécanique rationnelle.	H. CARTAN.	Calcul différentiel.
HACKSPILL T	Chimie minérale.	SCHAEFFER. T	Physiologie générale.
TOUSSAINT	Technique Aéronautique.	LAFFITTE.	Chimie (P. C. B.).
M. CURIE	Physique (P. C. B.).	LERAY	Mécanique théorique des fluides.
G. RIBAUD. T	Hautes températures.	FAVART.	Calcul des probabilités et physique-Mathématique.
CHAZY T	Mécanique analytique.	COULOMB. T	Physique du globe.
		M ^{me} COUSIN	Biologie animale (P. C. B.).

Secrétaire. Ch. MONIER.



A LA MÉMOIRE DE MES PARENTS BIEN-AIMÉS

AVANT-PROPOS

Je tiens à témoigner, ici, toute la reconnaissance que je dois à mon maître regretté, Georges URBAIN, pour avoir facilité mes premiers pas dans la Recherche scientifique, et à mon maître, Monsieur Paul LEBEAU, Membre de l'Institut, pour la bienveillance affectueuse dont il a bien voulu m'honorer.

Je tiens à témoigner aussi à Maurice BILLY toute l'expression de ma gratitude la plus respectueusement amicale. C'est lui qui m'a dirigé dans l'étude des spectres d'absorption par réflexion et qui n'a cessé de me prodiguer, au cours de ce travail, ses conseils éclairés et ses encouragements affectueux.

Que Messieurs GIRARD et CHAMPETIER reçoivent aussi mes remerciements reconnaissants pour la bienveillance avec laquelle ils ont bien voulu mettre à ma disposition les appareils dont j'ai eu besoin pour l'accomplissement de mes recherches, tant à l'Institut de Biologie physico-chimique, qu'au Laboratoire de Chimie minérale de l'Institut de Chimie.

Qu'enfin, mes collègues et amis, et plus particulièrement CORRIEZ et BRASSEUR, trouvent ici l'expression de ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu prendre à mes efforts.

SPECTRES D'ABSORPTION PAR RÉFLEXION DE SUBSTANCES EN POUDRE DANS LE VISIBLE ET L'ULTRAVIOLET

INTRODUCTION

On sait tout l'intérêt que présentent les spectres d'absorption pour distinguer des espèces chimiques les unes des autres et pour connaître l'arrangement des atomes qui les constituent.

Ces spectres sont obtenus en analysant, à l'aide d'un spectrographe, un faisceau de radiations ultraviolettes, visibles ou infra-rouges ayant traversé une certaine épaisseur de la substance étudiée. Les gaz et les liquides sont facilement examinés dans des récipients à parois transparentes et les solides sont, soit mis en solution (1), soit, comme les verres et les cristaux, taillés suivant des lames homogènes à faces parallèles polies. Malheureusement, un grand nombre de solides ne peuvent être mis sous ces deux formes : ou bien, ils sont insolubles dans les solvants ordinairement employés, ou bien, ce sont des corps hétérogènes, des substances pulvérulentes

(1) Les spectres des solutions dans les solvants ordinairement employés présentent en effet, dans beaucoup de cas, des bandes sensiblement identiques à celles des spectres des substances dissoutes à l'état solide. Mais il faut toujours s'attendre à des phénomènes d'interréaction entre les molécules du solvant et celles du corps dissous et, par suite, à des variations dans les caractéristiques d'absorption. Ces interréactions peuvent correspondre soit à la formation de complexes, comme par exemple des hydrines, soit à des phénomènes d'association de la substance dissoute avec les molécules du solvant (solvatation), soit encore à la déformation des orbitales électroniques des atomes du corps dissous sous l'influence des molécules du solvant.

principalement, ou bien encore, ils sont très opaques et leur fragilité est telle qu'ils ne peuvent être taillés et polis facilement sous la forme de lames très minces. On doit alors s'adresser à la méthode des spectres d'absorption par réflexion : la lumière, qui a subi les phénomènes de la réflexion et de l'absorption à la surface de la substance pulvérisée, est analysée à l'aide d'un spectrographe.

Signalons que l'on a essayé d'étudier par transmission l'absorption lumineuse de substances en poudre relativement transparentes, mais nous verrons que la méthode est difficilement applicable aux substances pulvérulentes opaques. On prend entre deux lames à faces parallèles, en matière transparente, une certaine épaisseur de la substance pulvérisée et la lumière transmise par ce système est analysée (1). C'est ce qu'ont fait certains chercheurs comme KIMURA et TAKEWAKI (2), qui ont obtenu, par cette méthode, les spectres d'absorption caractéristiques pour des solides relativement transparents, mais non pour des corps opaques tels que les chromates alcalino-terreux. On peut essayer de diminuer l'épaisseur de la poudre, mais des solutions de continuité apparaissent alors dans la répartition des grains entre les lames transparentes.

Par contre, nous verrons qu'il est facile d'obtenir, par ré-

(1) Nous devons aussi rapporter que, pour obtenir des couches minces, on a employé d'autres méthodes, soit celle qui consiste à frotter la substance sur la face dépolie d'une plaque de quartz, soit encore celle qui consiste à déposer sur une lame transparente la substance par sublimation, condensation ou dépôt après évaporation rapide d'une de ses solutions. Mais toutes les substances ne peuvent être traitées de la sorte. Ajoutons que certains métaux peuvent être projetés cathodiquement, en couches très minces, transparentes, sur des lames de verre ou de quartz.

On a également employé des supports transparents qui adsorbent la substance colorée, mais des changements dans le spectre peuvent se produire par rapport au spectre de la substance en solution ou à l'état solide, par suite des forces d'adsorption agissant sur les orbitales électroniques des corps adsorbés.

(2) KIMURA et TAKEWAKI, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.*, 155, 1928, p. 57.

flexion, les spectres d'absorption ultraviolets caractéristiques de corps opaques en poudre, comme le chromate de baryum par exemple, et dont le coefficient d'extinction est compris entre 0,1 et 1 environ (chapitre II).

Le premier spectre d'absorption par réflexion a été observé par HAIDINGER (1) dès 1852, en examinant, à l'aide d'un spectroscope le spectre de la lumière blanche se réfléchissant sur des terres rares. Depuis, les spectres de réflexion ont été utilisés pour caractériser les éléments de ces terres et ont fait l'objet d'un assez grand nombre de travaux (Bibliographie II). Nous ne nous étendrons pas sur ces derniers, car ils constituent à eux seuls un chapitre à part : les bandes étroites que l'on observe dépendent en effet des *éléments* rares étudiés et non des *groupements chimiques* qui nous ont plus particulièrement intéressé dans notre thèse.

Les spectres d'absorption par réflexion ont été aussi employés pour obtenir les caractéristiques d'absorption visible et ultraviolette de corps opaques (2), principalement de pigments, entrant dans la composition de peintures, et de substances servant de support à ces pigments, telles que lithopone, oxyde de zinc, oxyde de titane, etc... Les chercheurs américains se sont particulièrement occupés de la question, surtout dans l'application à la grande industrie des peintures. (Publications du *Journal of the Optical Society of America*). (Bibliographie VIII et X). Ils emploient en général, pour étu-

(1) HAIDINGER, *Wien. Ber.*, 8, 1852, p. 97-133.

(2) Dans l'infrarouge, l'étude des spectres de réflexion a été commencée par COBLENTZ dès 1906, après les travaux classiques de RUBENS et a été continuée principalement par SCHAEFER et SCHUBERT (Voir *Le Spectre infrarouge* de G. LECOMTE. Presses universitaires de France, 1928).

J. LECOMTE et ses collaborateurs ont montré récemment que, dans l'infrarouge, entre 1 et 18 μ , la méthode des spectres d'absorption par transmission est applicable, d'une manière assez générale, aux poudres, le recours à la méthode par réflexion n'étant pas nécessaire (*C. R.*, 208, 1939, p. 1401, 212, 1941, p. 389). Les bandes observées sont particulièrement nettes et nombreuses, surtout pour les substances organiques.

dier l'intensité de la lumière visible réfléchié, en fonction de la longueur d'onde, un spectrophotomètre genre Lummer-Brodhum, à vision directe ou à cellule photoélectrique, utilisant comme affaiblisseur du flux étalon, dans un rapport donné, le phénomène d'extinction lumineuse obtenu par croisement de nicols ou prismes polariseurs. Dans l'ultraviolet, le spectrophotomètre est remplacé par un spectrographe à plaque photographique et les mesures d'intensité lumineuse se font par une méthode de photométrie photographique.

L'étalon de pouvoir réflecteur est généralement la magnésie aussi bien dans le visible que dans l'ultraviolet.

Les échantillons de peinture sont étudiés soit étendus sur une surface plane, soit recouvrant la surface intérieure de la sphère creuse « intégrante » d'Ulbricht. On mesure plus particulièrement à l'aide de ce dernier appareil la lumière diffusée, qui se trouve analysée à la sortie de la sphère suivant une direction perpendiculaire à celle du faisceau lumineux incident.

Nous devons aussi indiquer que les couleurs visibles de surfaces solides peuvent être comparées à des teintes-étalons au moyen de *colorimètres* à synthèse trichrome (Bibliographie X).

Le principe de ces appareils consiste à obtenir une teinte sensiblement identique à celle de la surface examinée par superposition des trois couleurs fondamentales, le bleu, le jaune et le rouge, et dont les intensités lumineuses ont été convenablement dosées. On utilise à cet effet la lumière transmise successivement par trois écrans transparents colorés et choisis parmi toute une série de verres possédant une intensité plus ou moins grande de couleurs, mais chacun d'eux correspondant aux teintes fondamentales.

Dans d'autres appareils, l'intensité des couleurs fondamentales est réglée par des coins optiques ou par l'ouverture variable d'une fente.

Nous devons enfin mentionner le photocolorimètre Tous-saint (Bibliographie X), qui mesure à l'aide d'une cellule photoélectrique la quantité de lumière violette, bleue, verte,

jaune, orangée ou rouge, absorbée par réflexion à la surface colorée considérée; les différentes lumières colorées étant obtenues par transmission d'un faisceau de lumière blanche à travers des verres teintés étalons.

Nous ne nous étendrons pas sur l'utilité pratique de tels colorimètres pour connaître avec précision et d'une façon objective la couleur de substances solides diverses.

Rappelons, en passant, que la plupart des couleurs que nous distinguons dans notre vie quotidienne sont des couleurs d'absorption par réflexion.

D'un point de vue théorique, la réflexion diffuse à la surface de substances rugueuses telles que les substances pulvérulentes ou des substances fibreuses, comme des tissus, du papier, du bois, etc... a fait l'objet d'un certain nombre d'études (Bibliographie V).

Les relations entre le pouvoir diffusant, le nombre et la forme des particules constituant la surface considérée sont très compliquées et ne sont pas d'une utilisation pratique directe.

AMY, SANNIÉ et SARRAF (1) ont établi néanmoins des relations simples entre la quantité de lumière réfléchie et les coefficients d'absorption et de diffusion pour des substances diffusantes telles que du papier ou du plâtre.

Si R représente la quantité de lumière réfléchie, T la quantité de lumière diffuse transmise, δ et α les coefficients de diffusion et d'absorption, h l'épaisseur :

$$R = \delta/2 (\alpha + \delta)$$

$$\text{Log}_e T = -(\alpha + \delta)h$$

D'un point de vue pratique, un assez grand nombre de chercheurs, principalement américains, ont étudié le pouvoir réflecteur visible et ultraviolet de substances diffusantes diverses comme celles que nous avons indiquées (Bibliographie V et VIII). Nous devons y ajouter les plaques et papiers photographiques (Bibliographie VI et VII). On a mesuré aussi le

(1) *Revue d'Optique*, 16, 1937, p. 81.

pouvoir réflecteur visible total ou » albedo » de terrains variés, de matériaux de construction, de la neige (Bibliographie IX) ; de planètes même, dans l'infra-rouge (Voir « Le spectre infra-rouge » de J. LECOMTE *loc. cit.*).

Les très nombreuses déterminations du pouvoir réflecteur, dans le visible et l'ultraviolet, de surfaces polies (Bibliographie XII) forment un sujet qui n'entre pas dans le cadre de notre thèse, mais nous devons néanmoins mentionner ici toute l'utilité de ces déterminations pour la fabrication de miroirs.

Le pouvoir réflecteur, en lumière monochromatique polarisée ou non, a été, d'autre part, employé par plusieurs auteurs, particulièrement par ORCEL, pour caractériser, à l'aide du microscope, certains sulfures métalliques naturels (Bibliographie XII *a* et *b*).

On a mis aussi à contribution les déterminations de pouvoir réflecteur pour étudier les systèmes métalliques conduisant à la formation d'alliages ou de composés définis (Bibliographie XII *e*).

Quelques essais ont été faits pour relier le pouvoir réflecteur de surfaces polies à leurs propriétés chimiques ; celui-ci a été, d'autre part, utilisé pour mesurer le degré de ternissement ou de corrosion superficielle de solides (Bibliographie XIII et XIV).

Pourtant, en dehors de toutes les applications, citées précédemment, les spectres d'absorption par réflexion, dans le visible et l'ultraviolet, n'ont jamais été employés d'une façon systématique en chimie.

A notre connaissance, SARRAF est le seul qui ait nettement fait mention, en 1936, dans sa thèse sur « la Couleur des Corps par réflexion » (1), de l'utilisation possible des spectres de réflexion dans les recherches scientifiques.

Il faut sans doute chercher l'explication de la défaveur rencontrée pour ce genre de spectres dans le fait que les phéno-

(1) Thèse de Doctorat en Pharmacie. Paris, 1936.

mènes de la réflexion et de l'absorption de lumière à la surface des substances opaques et, plus particulièrement de substances pulvérulentes, paraissent, au premier abord, trop compliqués pour se prêter à des mesures simples et précises, et que, d'autre part, les bandes d'absorption observées par réflexion sont assez souvent estompées et mal délimitées.

En collaboration avec Maurice BILLY, nous avons antérieurement (1) envisagé et résolu ces deux difficultés, en mettant au point une méthode simple permettant d'assigner des valeurs aussi précises que possible aux bandes d'absorption des spectres de réflexion de substances en poudre.

Nous décrirons cette méthode originale et les améliorations que nous y avons personnellement apportées.

Rappelons qu'à la même époque que nous nous publiions, Maurice BILLY et moi, notre première note aux Comptes rendus de l'Académie des Sciences, Thérèse GUILMART et René FREYMANN faisaient paraître un mémoire sur le même sujet mais visant plus particulièrement l'étude des corps organiques (*Revue d'Optique*, 19 mai 1938, p. 199).

(1) M. BILLY et A. BERTON, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 206, mai 1938, p. 1631 et juin 1938, p. 1938.

CHAPITRE PREMIER

Analyse de la lumière visible et ultraviolette réfléchie par une surface pulvérulente.

Les spectres d'absorption par réflexion de substances en poudre sont, comme nous l'avons dit précédemment, obtenus en analysant, à l'aide d'un spectrographe, la lumière visible ou ultraviolette diffusée par la surface pulvérulente considérée, celle-ci ayant été préalablement rendue plane par application d'une plaque de verre dans des conditions de pression et de frottement bien déterminées que nous préciserons ultérieurement.

Examinons la marche des rayons lumineux (voir fig. 1) : une partie de la lumière incidente se trouve réfléchie dans différentes directions ou autrement dit, se trouve diffusée par les multiples petits plans qui composent la surface de la poudre ; cette partie de la lumière incidente subit donc le phénomène de la *réflexion pure*. L'autre partie pénètre plus ou moins profondément à l'intérieur de la substance et ressort, après réflexions successives sur les faces internes et externes des particules de la poudre, ayant subi en route, en plus du phénomène de réflexion pure, *une absorption partielle par transmission*. D'autres phénomènes ont aussi lieu, comme ceux de fluorescence, de diffusion moléculaire, de réfraction, de diffraction, de polarisation et d'interférences lumineuses ; mais nous verrons qu'ils ont, en général, une moindre importance, et l'on peut dire, en première approximation, que le spectre obtenu, en analysant la lumière totale rendue par la

surface pulvérulente est la superposition du spectre de réflexion pure et du spectre d'absorption par transmission.

LA RÉFLEXION.

On entend par *réflexion* la réémission de la lumière incidente par la surface de séparation de deux milieux suivant les lois bien connues de ce phénomène.

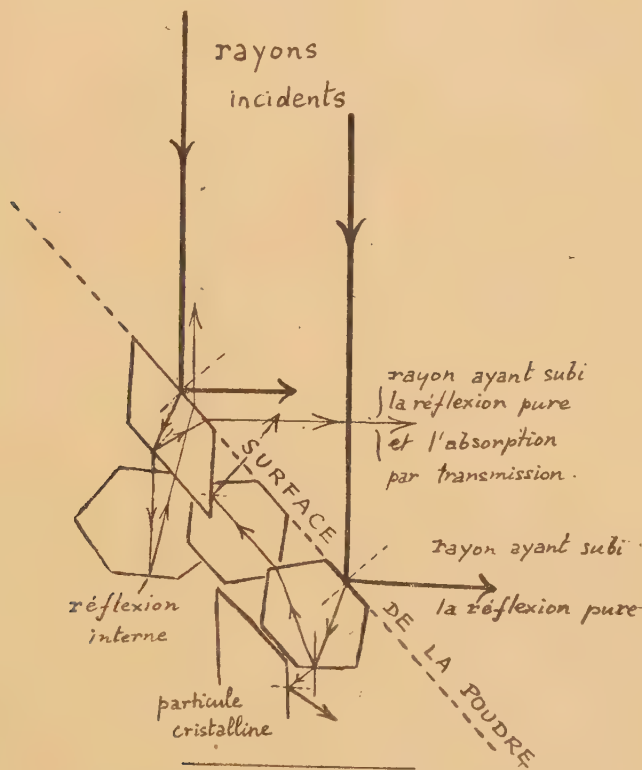


FIG. 1.

Parcours schématique des rayons lumineux tombant à la surface d'une poudre cristalline.

Le spectre de réflexion pure sera donc obtenu, par exemple, en analysant la lumière réfléchie, dans l'air, par la surface polie d'un miroir métallique, d'un cristal, d'un verre ou d'un liquide.

Cette réflexion peut être plus ou moins intense suivant la longueur d'onde, et, si l'on désigne par I_i l'intensité du rayon monochromatique incident et par I_r celle de ce même rayon ayant subi la réflexion, on appelle *pouvoir réflecteur* le rapport $R = I_r/I_i$. Cette valeur représente la quantité de lumière réfléchie par rapport à celle de la lumière incidente ; elle dépend : a) de la nature de la surface ; b) de la longueur d'onde ; c) de la composition des deux milieux dont le plan de séparation constitue la surface réfléchissante ; d) enfin de l'angle d'incidence.

a) Nous examinerons plus loin l'influence de la *nature de la surface* sur le pouvoir réflecteur. Nous devons néanmoins indiquer, dès maintenant, que l'on distingue deux genres de réflexion suivant la nature de la surface réfléchissante. Supposons que celle-ci appartienne à une substance relativement transparente, la réflexion est alors appelée *vitreuse*. C'est le cas de la plupart des corps cristallisés et des verres. Si, au contraire, la lumière ne pénètre pas du tout à l'intérieur de la substance, il se produit ce qu'on appelle la réflexion *métallique*.

b) *Les variations du pouvoir réflecteur avec la longueur d'onde* de surfaces polies, autres que les surfaces métalliques, sont, en général, très faibles et continues, dans le visible et l'ultraviolet (voir fig. 2 et Bibliographie XIIc). Le spectre de réflexion pure d'une substance pulvérulente, qui est le plus souvent formée de petites particules cristallines ou vitreuses autres que des particules métalliques, différera donc peu du spectre continu de la lumière incidente. Il sera plus ou moins prépondérant, comme nous le verrons par la suite, suivant la grosseur des grains de la poudre et l'opacité de celle-ci (chapitre II).

Dans le cas des métaux, le pouvoir réflecteur est, généralement plus faible pour les petites longueurs d'ondes que pour les grandes. Certains peuvent même présenter des variations très importantes du pouvoir réflecteur avec la longueur

d'onde, comme l'argent (voir fig. 2) et le glucinium qui possèdent un minimum très accusé du pouvoir réflecteur pour 3200 Å et 1640 Å respectivement. Le phénomène s'observerait aussi pour quelques liquides, comme le sulfure de carbone, le monobromonaphtalène, l'aldéhyde cinnamique, les solu-

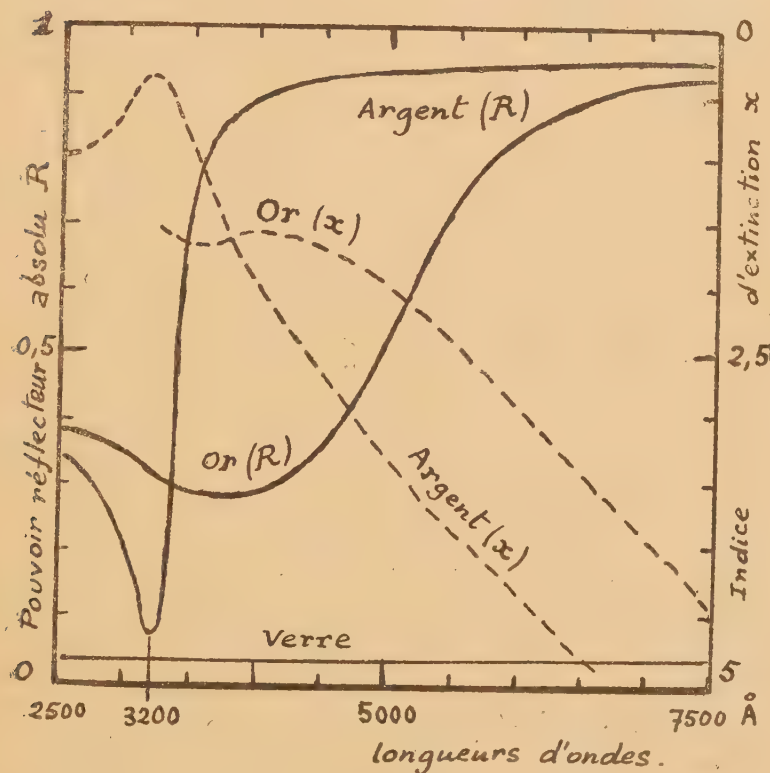


FIG. 2.

tions de fuchsine, mais il est nécessaire pour le faire apparaître de faire subir à la lumière incidente un certain nombre de réflexions successives (Voir Bibliographie XI).

c) *L'influence de la nature des deux milieux sur la réflexion* s'explique par le fait que le pouvoir réflecteur R est relié, pour une incidence normale, à l'indice de réfraction relatif $n = n_2/n_1$, ou rapport de l'indice de réfraction absolu n_2 du

deuxième milieu sur celui n_1 du premier, par la formule :

$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2$. On voit donc que le pouvoir réflecteur est

d'autant plus grand que l'indice de réfraction relatif est plus grand. Il est des cas où cette relation peut être mise à contribution. Il s'agit, par exemple, de diminuer le pouvoir réflecteur trop important d'une substance en poudre placée dans l'air et qui masque la couleur par transmission de celle-ci. Il suffit alors de rendre l'indice de réfraction relatif n le plus voisin de l'unité en rendant les indices absolus des deux milieux n_1 et n_2 les plus voisins. On ne peut changer que le premier milieu en le remplaçant par des liquides ; mais ceux-ci ont l'inconvénient, d'apporter, tout au moins dans l'ultra-violet, leur absorption de lumière propre ; d'autre part, on peut craindre une action dissolvante ou chimique du liquide sur le deuxième milieu.

d) *Influence de l'angle d'incidence sur le pouvoir réflecteur* : cette influence, dans le cas de surfaces de poudres, qui nous intéresse particulièrement, ne joue pratiquement pas (1). Le phénomène s'explique par le fait que la réflexion se produit à la surface de petits plans dirigés dans toutes les directions possibles ; on dit alors qu'il y a *diffusion superficielle* par réflexion de la lumière à la surface considérée.

Cette diffusion a lieu aussi à une plus ou moins grande profondeur de la poudre suivant l'opacité de cette dernière. Les rayons lumineux qui y pénètrent sont en effet réfléchis dans toutes les directions possibles par les multiples petites surfaces externes et internes des particules pulvérulentes ; on dit alors qu'il y a *diffusion interne* par réflexion.

Ces deux sortes de diffusion sont des purs phénomènes de réflexion qui se compliquent dans le cas où les particules pulvérulentes atteignent les dimensions des longueurs d'ondes

(1) Nous devons faire exception pour les poudres formées de pellicules, particules solides minces, plus ou moins planes, qui se dirigent parallèlement à elles-mêmes par suite de la pression et du frottement. qu'il a été nécessaire d'appliquer à la surface de la poudre pour l'aplanir.

incidentes (cas des particules colloïdales ayant des dimensions encore beaucoup plus petites que celles des longueurs d'ondes visibles et ultraviolettes et comprises entre 100 et 10 Å). Aucune étude n'a été faite, à notre connaissance, sur la couleur de poudres colloïdales ; celle-ci peut dépendre, non seulement de l'état de division dans laquelle se trouve le solide, mais aussi de la coloration propre des substances protectrices et des composés chimiques qui peuvent se former à la surface des particules, comme par exemple des oxydes à la surface des grains colloïdaux de métaux. La couleur de ces poudres est généralement sombre.

Dans l'interprétation des spectres d'absorption par réflexion, il faudra donc vérifier si la substance étudiée n'est pas colloïdale, ce qui peut être fait aisément.

Nous devons enfin mentionner dans ce paragraphe la *diffusion moléculaire* qui consiste en la réémission, par les molécules du solide, de la lumière incidente dans toutes les directions possibles. L'intensité du phénomène est généralement très faible et n'a donc pas d'effet perturbateur notable sur les spectres d'absorption par réflexion.

D'un autre côté, *l'effet Raman*, ou diffusion d'une vibration monochromatique avec émission d'autres vibrations satellites de longueurs d'ondes différentes est aussi trop peu intense pour entrer en ligne de compte.

L'ABSORPTION.

Examinons maintenant le phénomène de l'absorption de lumière qui consiste en l'affaiblissement de l'intensité des rayons lumineux après leur passage à travers une certaine épaisseur de substance.

Si l'on appelle I_i l'intensité du rayon monochromatique incident, compte tenu de la quantité de lumière réfléchie à la surface de pénétration, et I_r l'intensité de ce même rayon, après sa traversée d'une couche l de substance, compte tenu encore de la quantité de lumière réfléchie à la surface de sor-

tie, le rapport $\frac{I_t}{I_i}$ mesure la quantité de lumière transmise par rapport à celle de la lumière incidente. Ce rapport ne dépend que de la nature et de l'épaisseur de la substance traversée. Il est relié à cette épaisseur l (en centimètres) par la loi exponentielle qu'exprime la formule suivante :

$$I_t = I_i \cdot 10^{-Kl} \quad \text{ou} \quad \log \frac{I_i}{I_t} = + Kl,$$

K est une constante caractéristique de la nature de la substance pour une longueur d'onde donnée et est appelée *coefficient d'extinction*.

Ce coefficient ne doit pas être confondu avec les différentes autres constantes d'absorption qu'emploient les physiciens et qui correspondent à des façons différentes d'exprimer mathématiquement la loi de Lambert.

Dans le cas où l'on utilise les logarithmes naturels ou néperiens de base $e = 2,718$:

$$\text{Log} \frac{I_i}{I_t} = + \mu l, \mu \text{ est alors appelé } \textit{coefficient d'absorption}.$$

On peut aussi écrire :

$$I_t = I_i r^l; r \text{ représente alors le } \textit{coefficient de transmission}.$$

Dans le cas des solutions, si l'on tient compte de la concentration C en molécules-gramme de substance dissoute par litre de solution, la loi de l'absorption de lumière s'écrit sous la forme :

$$I_t = I_i \cdot 10^{-\varepsilon C l} \text{ (loi de Beer); } \varepsilon \text{ est alors dénommé } \textit{coefficient d'extinction moléculaire}.$$

Indiquons enfin que la loi régissant l'absorption lumineuse est représentée, d'après la théorie électromagnétique de la lumière, par la formule :

$$I_t = I_i e^{-\frac{4\pi \cdot x \cdot l}{\lambda}} \quad x \text{ est l'indice d'absorption ou l'indice ou le coefficient d'extinction; } \lambda \text{ représente la longueur d'onde en}$$

cm., dans le vide, des rayons lumineux monochromatiques absorbés.

Ces différentes constantes d'absorption sont naturellement liées entre elles ; nous estimons utile de rapporter ici ces relations :

$$\begin{aligned} \mu &= \varepsilon \cdot C \cdot 2,3026 & -\log r &= \varepsilon \cdot C & K &= 0,434 \mu \\ x &= \mu \cdot 0,7956 \lambda & x &= \varepsilon \cdot C \cdot 1,832 \lambda \\ \varepsilon &\text{ varie en pratique entre } + 0,01 \text{ et } 100.000. \end{aligned}$$

RELATION ENTRE LA RÉFLEXION ET L'ABSORPTION.

Il existe une relation entre la réflexion et l'absorption de lumière. La formule du pouvoir réflecteur peut être en effet reliée à l'indice d'extinction x en remplaçant l'indice de réfraction n par un indice complexe $(v - jx)$, où $j = \sqrt{-1}$:

$$R = \frac{I_r}{I_i} = \frac{1 + v^2 + x^2 - 2v}{1 + v^2 + x^2 + 2v} = 1 - \frac{4v}{(v + 1)^2 + x^2}$$

Le pouvoir réflecteur est donc d'autant plus grand que l'indice d'extinction est plus élevé et son maximum coïncide avec le centre de la bande d'absorption ; corrélativement son minimum coïncidera avec son maximum de transparence ; c'est le cas de l'argent qui a un minimum de pouvoir réflecteur correspondant à son maximum de transparence pour la même longueur d'onde 3200 Å (Voir fig. 2).

De même, dans le visible, la couleur de la lumière réfléchie est complémentaire de celle de la lumière transmise : l'or paraît jaune par réflexion et vert par transmission ; l'argent rougeâtre après plusieurs réflexions et bleuâtre par transmission. Mais à cause de la dissymétrie des variations de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde, le pouvoir réflecteur ne varie pas de la même façon des deux côtés de la bande d'absorption ; il est en général plus petit du côté du rouge. Il en résulte que la couleur réfléchie n'est pas nécessairement complémentaire de la couleur transmise.

Néanmoins, on pourra craindre que par analyse de la lumière réfléchie à la surface d'une poudre, qui conduit, nous le savons, à la superposition du spectre de réflexion pure et du spectre d'absorption par transmission, les deux phénomènes de la réflexion et de l'absorption, ne viennent, puisqu'ils sont complémentaires, à neutraliser leurs effets, c'est-à-dire qu'ils ne masquent mutuellement leurs caractéristiques propres. On n'obtiendrait alors qu'un spectre continu, ce qui n'aurait pas grand intérêt.

Cette crainte n'est pas fondée, car les variations en fonction de la longueur d'onde du pouvoir réflecteur et celles du pouvoir absorbant, présentent, *dans le cas des poudres*, des intensités très différentes.

Pour les corps très opaques, comme les métaux, les variations du pouvoir réflecteur en fonction de la longueur d'onde sont relativement importantes, alors que celles du pouvoir absorbant correspondant ne sont pas décelables par suite de l'épaisseur trop grande des couches de substance pulvérulente responsables de l'absorption par transmission.

Pour les substances autres que les métaux ou les corps qui se rapprochent de ces derniers du point de vue optique, nous avons vu que les variations du pouvoir réflecteur (réflexion pure), en fonction de la longueur d'onde, étaient faibles. Dans le cas des spectres d'absorption par réflexion, le spectre de réflexion pure correspondant, sensiblement continu, plus ou moins intense suivant la grosseur des grains de la poudre, n'aura donc pas le désavantage de neutraliser, par effet complémentaire, les caractéristiques d'absorption : il se superposera simplement au spectre d'absorption par transmission, dont les bandes sont généralement intenses.

La plupart de ces dernières sont continues et un grand nombre d'entre elles possèdent une limite nette, le coefficient d'extinction passant brusquement de valeurs faibles à des valeurs élevées dans une région étroite de longueurs d'ondes, une centaine d'angstroms environ. On observe aussi des larges bandes d'absorption avec maxima et minima, comme pour les

nitrate et les ferrocyanures dans l'ultraviolet, et des bandes étroites ou même des raies d'absorption très nettes comme pour les composés de terres rares, et certaines substances organiques.

Autres phénomènes qui se superposent à la réflexion et à l'absorption. — En dehors de la réflexion, de la diffusion et de l'absorption, la surface éclairée d'une poudre est le siège des phénomènes suivants : la réfraction, la diffraction, la polarisation, la fluorescence et l'interférence des rayons lumineux. La réfraction et la diffraction de la lumière par les particules pulvérulentes n'ont pas d'effet décelable sur les caractéristiques des spectres d'absorption par réflexion ; ce qui n'est pas le cas pour les autres phénomènes tels que :

LA POLARISATION DE LA LUMIÈRE RÉFLÉCHIE.

On sait que les radiations lumineuses, ayant subi la réflexion vitreuse à la surface plane d'une substance, sous un angle d'incidence i , déterminé par la formule de la loi de Brewster, $\operatorname{tg} i = n$, où n est l'indice de réfraction de la substance, sont polarisées rectilignement d'une façon complète.

On sait aussi que, lorsqu'un faisceau de lumière polarisée subit la réflexion vitreuse, la fraction réfléchie varie avec l'orientation du plan de polarisation.

SARRAF (1) a utilisé ce dernier phénomène pour éliminer partiellement la lumière blanche réfléchie à la surface de papiers teints et qui constitue le lustre brillant plus ou moins intense gênant l'analyse de la couleur par diffusion interne.

La lumière incidente, polarisée par un premier nicol, ayant subi le phénomène de la réflexion pure à la surface du papier, est éteinte par un second nicol dont le plan de polarisation est perpendiculaire à celui du précédent.

SARRAF n'éteint ainsi que la lumière ayant subi la réflexion pure à la surface plus ou moins brillante de petites fibres de cellulose orientées, en partie, parallèlement au plan de la

(1) *Etude sur la couleur des Corps par Réflexion*. Thèse de Doctorat en Pharmacie. Paris, 1936.

surface de papier. Il n'en est plus de même pour la lumière ayant subi la diffusion superficielle ou la diffusion interne par réflexions multiples s'opérant dans tous les sens. Celle-ci est en effet composée de vibrations dont le plan de polarisation occupe toutes les positions possibles et est identique à la lumière naturelle et son intensité ne sera réduite que de moitié par passage à travers le second nicol.

Nous avons pensé appliquer la méthode des nicols croisés aux spectres d'absorption par réflexion de poudres.

Nous avons préféré la méthode plus simple des réflexions successives (voir chapitre II) rendant plus intenses les absorptions sélectives.

LA FLUORESCENCE.

Certaines substances acquièrent la propriété, lorsqu'elles sont soumises à l'action d'un rayonnement, d'émettre, dans toutes les directions, des radiations lumineuses dont la longueur d'onde, caractéristique de la substance, est différente de celle des radiations excitatrices ; ces substances sont dites fluorescentes. Le phénomène s'observe le plus couramment quand on illumine la substance considérée avec un rayonnement ultraviolet : la lumière de fluorescence émise est visible.

Si l'on examine par la méthode de réflexion l'absorption lumineuse de poudres fluorescentes, le spectre de fluorescence se superposera, avec ses bandes d'émission caractéristiques, au spectre d'absorption par réflexion (cas des sulfures phosphorescents), mais, en général, les intensités de lumière de fluorescence sont très faibles et les temps de pose nécessaires pour prendre des spectres d'absorption par réflexion ne sont pas suffisants pour permettre l'enregistrement du spectre de fluorescence.

L'INTERFÉRENCE.

Nous avons enfin à indiquer le cas assez rare en chimie des substances constituées par une superposition de lames minces.

Ces substances, éclairées par de la lumière blanche, présentent, par interférence des rayons lumineux réfléchis à la surface des lames minces, des couleurs irisées caractéristiques, comme celles que l'on observe sur les ailes de certains insectes ou sur la couche mince résultant de l'extension d'une goutte d'huile sur une flaque d'eau.

Les couleurs d'interférence ne dépendent pas de la nature de la substance examinée, mais de la distance entre les différentes faces réfléchissantes des lames ; leur analyse, au moyen d'un spectrographe, conduit à des spectres cannelés caractéristiques.

La distinction des couleurs par interférence est donc aisée et celles-ci ne peuvent être confondues avec les couleurs provenant de l'absorption de la lumière par transmission à travers une certaine épaisseur de substance.

CHAPITRE II

Influence du degré d'opacité et de l'état de la surface pulvérulente sur le spectre d'absorption par réflexion.

Nous avons, dans le chapitre précédent, vu l'importance des différents phénomènes optiques qui ont lieu à la surface d'une poudre éclairée par un faisceau de lumière blanche. De tous ces phénomènes, seuls ceux d'absorption par transmission et de réflexion pure sont en général prédominants. Leur importance variera suivant le degré d'opacité et l'état de la surface de la substance pulvérulente.

Dans le cas d'une poudre, l'épaisseur responsable de l'absorption par transmission sera d'autant plus faible que les grains de la poudre seront plus fins. Les rayons incidents sont en effet d'autant plus arrêtés dans leur pénétration à l'intérieur de la substance qu'ils rencontrent un plus grand nombre de petites surfaces réfléchissantes par unité de volume (phénomène de « diffusion »). Le pouvoir absorbant diminuera donc avec une plus grande finesse de la poudre, en même temps qu'il y aura augmentation de l'intensité du spectre de réflexion pure (1). C'est ce que nous avons observé, par exemple, dans

(1) Les caractéristiques d'absorption par transmission subsistent néanmoins nettement, comme c'est le cas pour les nitrates de sodium et de baryum à l'état de poudres d'une grosseur de grains de l'ordre de $10\ \mu$:

	Par réflexion	Par transmission
Maximum d'absorption pour NO_3Na	2880 Å	2910 Å
Minimum d'absorption pour NO_3Na	2580 Å	2600 Å
Maximum d'absorption pour $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$. . .	2745 Å	2760 Å
Minimum d'absorption pour $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$. . .	2540 Å	2540 Å

(épaisseur : 0,2 mm)

l'ultraviolet, pour l'acide oxalique et le nitrate de sodium (Voir fig. 3 et 4) et c'est ce que l'on observe, dans le visible, pour le sulfate de cuivre ($\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{OH}_2$). La belle couleur bleue de ce dernier est en effet d'autant plus atténuée et, comme l'on dit, d'autant plus « lavée » de blanc, par une ré-

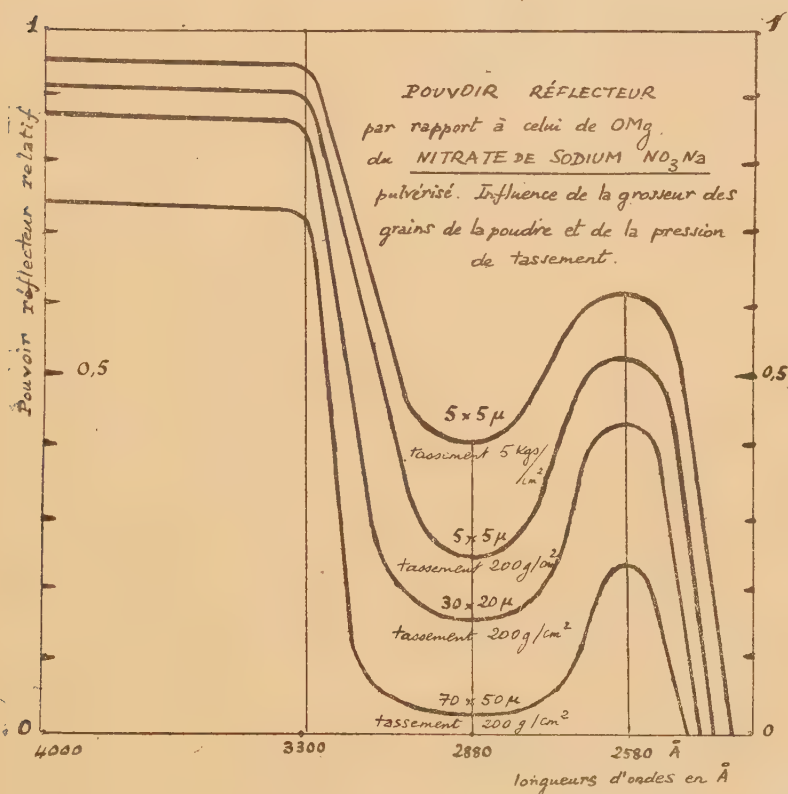


FIG. 3.

flexion plus intense de la lumière blanche incidente, que le sel est plus finement pulvérisé.

D'un autre côté, la pression de tassement nécessaire pour aplanir la surface de la poudre, ayant pour effet de resserrer les grains pulvérulents et de conduire à des surfaces plus unies, diminuera aussi l'intensité du spectre d'absorption et rendra prépondérant le spectre de réflexion pure. Celui-ci

superposera son fond continu au spectre d'absorption dont il masquera plus ou moins les bandes (voir fig. 3 et 4) (1).

Nous n'avons observé tous ces phénomènes que pour des

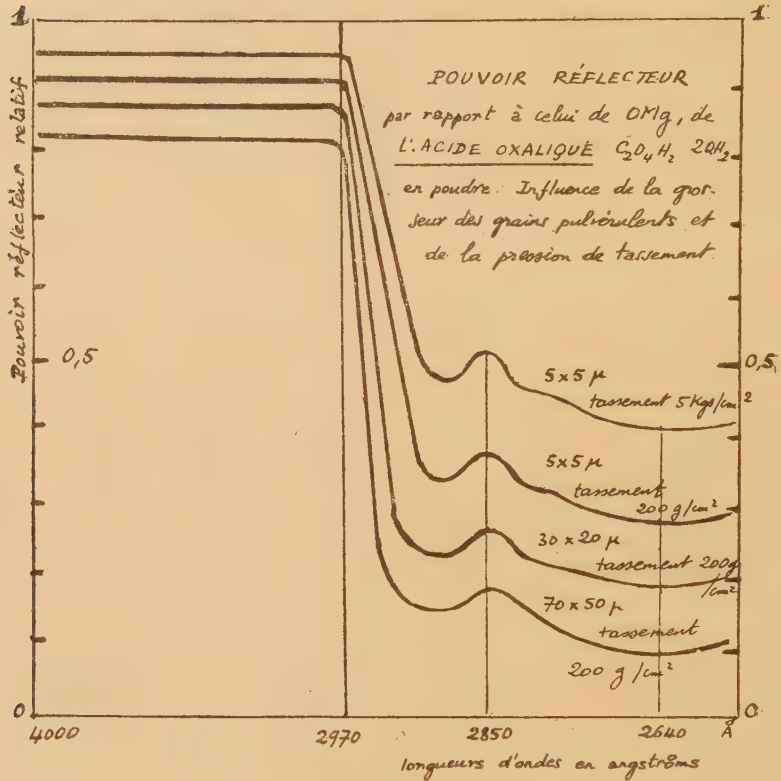


FIG. 4.

(1) Indiquons que l'état hygrométrique de la poudre, tant qu'il n'y a pas de réaction entre l'eau et cette poudre (hydratation, formation d'hydrines, hydrolyse, etc...) n'a pas d'influence sensible sur le spectre d'absorption par réflexion visible et ultraviolet.

Nous verrons d'ailleurs, dans la deuxième partie de notre travail, que les caractéristiques qualitatives du spectre d'absorption par réflexion d'une poudre en suspension dans l'eau (transparente, on le sait, entre 7000 et 2400 Å) ou un liquide non absorbant, sont les mêmes que celles de cette poudre à l'état sec.

Il est entendu que c'est la lumière diffusée par la surface pulvérulente qui est analysée et non la lumière subissant la réflexion pure directement comme par exemple, à la surface plane liquide d'une poudre mouillée.

substances dont l'indice d'extinction ne dépasse pas la valeur 0,1, par exemple NO_3Na , $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 2 \text{OH}_2$, $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5 \text{OH}_2$, etc., car, pour des corps plus opaques, dont l'indice d'extinction est compris entre 0,1 et 1 environ, leur opacité est telle que, pour une épaisseur de l'ordre de 0,1 mm., toute radiation visible ou ultraviolette est complètement absorbée et aucune bande d'absorption sélective par transmission n'apparaît. Par exemple, dans l'ultraviolet, la bande caractéristique de l'anion chromique (maximum : 3430 Å ; minimum : 3150 Å) ne s'observe pas pour des cristaux de chromate de baryum de quelques dixièmes de millimètre de grosseur (1). Le broyage, amenant la dimension des grains à des valeurs de l'ordre de 10 μ , fait au contraire apparaître la bande caractéristique que l'on retrouve d'ailleurs pour le chromate de baryum précipité en poudre très fine (1 à quelques μ). La pulvérisation, réduisant l'épaisseur de la couche responsable de l'absorption par transmission, a donc fait apparaître l'absorption sélective.

Pour les corps les plus opaques, comme les métaux, pour lesquels le coefficient d'extinction est plus grand que 1, le spectre d'absorption n'apparaît par transmission que pour des épaisseurs de l'ordre de 100 Å ou 0,01 μ . Il faut donc atteindre, pour les poudres, des grosseurs de grains colloïdales afin d'obtenir par réflexion, le spectre d'absorption ; autrement, on n'obtient que le spectre de réflexion pure. Pour l'argent colloïdal, à l'état pulvérulent, nous n'avons d'ailleurs obtenu que le spectre de réflexion pure dans l'ultraviolet, avec un décalage, il est vrai, du minimum de pouvoir réflecteur.

Insistons sur le fait que nous sommes bien en présence d'un spectre de réflexion pure et non d'un spectre d'absorption par transmission, ce dernier en effet se caractérise, aussi bien pour l'argent colloïdal que pour l'agent compact en couches minces, par un maximum de transmission à 3200 Å, maximum complémentaire du minimum de pouvoir réflecteur.

(1) Obtenus par fusion de $2 \text{Cl}_2\text{Ba} + 1 \text{CrO}_4\text{K}_2 + 1 \text{CrO}_4\text{Na}_2$
(Bourgeois, *Comptes Rendus Acad. Sc.*, 1879; 89, p. 382).

Avec le bleu de méthylène, nous n'avons aussi obtenu que le spectre de réflexion pure quel que soit le degré de finesse de pulvérisation. Dans le cas du permanganate de potassium porphyrisé, nous sommes arrivés néanmoins à observer, dans le visible, les bandes étroites caractéristiques de ce sel.

L'étude des spectres d'absorption par réflexion dans le visible et l'ultraviolet nous a donc permis de classer les substances pulvérulentes en trois catégories, suivant leur degré d'opacité.

1° Les corps très opaques, à coefficient d'extinction > 1 , pour lesquels le spectre de réflexion pure est prépondérant.

2° Les corps opaques dont la pulvérisation fait apparaître le spectre d'absorption sélective par transmission, et le rend prépondérant ; leur coefficient d'extinction est compris entre 0,1 et 1 environ.

3° Les corps moyennement ou faiblement absorbants, à coefficient d'extinction $< 0,1$, pour lesquels une pulvérisation de plus en plus poussée diminue l'intensité des bandes d'absorption par transmission, le spectre de réflexion pure masquant ces derniers d'un fond continu plus ou moins intense.

CHAPITRE III

Méthode des réflexions successives.

Dans le cas où les bandes d'absorption par réflexion sont peu marquées, nous en avons pu augmenter l'intensité en faisant subir aux rayons incidents des réflexions successives sur deux surfaces planes de la même substance placées parallèlement vis-à-vis l'une de l'autre suivant la disposition des figures 10 et 11, page 51.

A notre connaissance, cette méthode n'a jamais été utilisée pour l'examen de l'absorption par réflexion de surfaces opaques rugueuses ou pulvérulentes. Elle n'a été appliquée que pour rendre plus intense les caractéristiques du pouvoir réflecteur de surfaces polies. Nous donnerons comme exemple les réflexions successives que l'on fait subir à un faisceau de lumière blanche sur une surface polie d'argent. Nous savons que, pour les métaux, le pouvoir réflecteur est, en général, plus fort pour les grandes longueurs d'ondes. Pour l'argent, le pouvoir réflecteur étant sensiblement plus grand vers le rouge, sera augmenté par les réflexions successives et le faisceau de lumière qui, après une seule réflexion à la surface du miroir d'argent paraissait blanc, deviendra nettement rougeâtre. Cette méthode peut être rapprochée de celle des « rayons restants » dans l'infra-rouge qui consiste à isoler une longueur d'onde par réflexions successives à la surface polie d'un cristal.

Remarquons que, dans le cas d'une surface polie, c'est la réflexion pure qui, seule, entre en jeu, alors que, pour des surfaces non polies, et, surtout pour des surfaces pulvérulentes, s'ajoute le phénomène d'absorption par transmission

dont les bandes caractéristiques sont généralement prépondérantes. Les réflexions successives augmentent, dans ce cas, l'intensité des bandes d'absorption par transmission.

Remarquons encore que le nombre des réflexions successives entre deux surfaces polies planes et parallèles dépend de l'angle d'incidence du rayon lumineux incident, de la distance entre les deux surfaces et du chemin parcouru par les rayons réfléchis. Dans le cas de surfaces non polies et de surfaces pulvérulentes, qui sont des surfaces diffusantes où les réflexions se font dans toutes les directions possibles, le phénomène des réflexions successives est moins simple. On peut considérer en première approximation qu'il n'y a que deux diffusions ; l'une sur la première surface, et l'autre sur la deuxième (voir fig. 10) ou même trois suivant la disposition de la figure 11 page 51.

Il faudra donc, de toute façon, quand on utilise la méthode des réflexions successives, indiquer l'angle d'incidence du rayon lumineux incident, la distance entre les deux surfaces parallèles, et le chemin parcouru par les rayons lumineux.

L'exemple suivant permet de se rendre compte de la valeur de la méthode. Après une seule réflexion, l'oxalate de néodyme ne présente que deux bandes étroites dues à l'élément rare et dont les maxima se trouvent à 3550 et 3475 Å. Après diffusions successives, apparaissent, en plus, quatre autres bandes à 3515, 3410, 3275 et 2990 Å. Notons que la limite de la bande continue d'absorption caractéristique du radical oxalique n'a pas la même valeur que sur le spectre correspondant à une seule réflexion ; l'épaisseur de poudre responsable de l'absorption est en effet augmentée par la double diffusion (Voir la planche des spectres).

La méthode des réflexions successives nous a permis de déceler des faibles différences d'absorption existant entre des surfaces de poudres ou des surfaces rugueuses et opaques (1).

(1) Nous ne ferons qu'indiquer ici l'utilité que peut présenter ce moyen d'investigation pour connaître avec une grande sensibilité la couleur de surfaces teintes.

Nous avons ainsi pu distinguer, dans l'ultraviolet, des produits pharmaceutiques de même dénomination, présentant le même aspect à la lumière visible, mais provenant de deux origines différentes (Voir fig. 5).

Nous avons aussi pu déceler moins de 0,5 % d'oxyde de zinc dans de la céruse, alors que, pour une seule réflexion, la limite de sensibilité est, dans ce cas de 1 %.

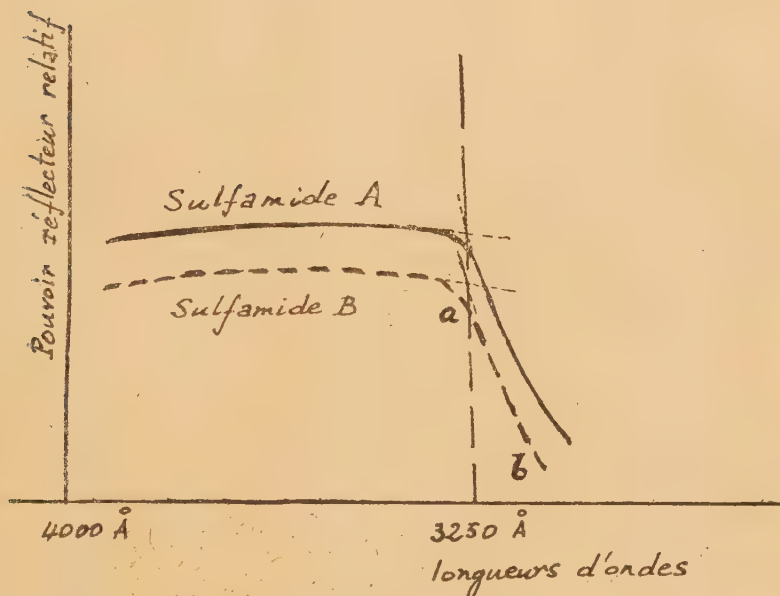


FIG. 5.

Nous avons obtenu, en employant la même méthode, les spectres d'absorption par réflexion, dans le visible, de taches de sang plus ou moins vieilles (Voir la planche des spectres); les bandes d'absorption caractéristiques de l'oxyhémoglobine diminuent d'intensité avec l'âge de la tache. L'avantage de la méthode consiste en sa simplicité et dans le fait qu'on obtient un document photographique, ce qui peut être d'un certain intérêt pour des investigations judiciaires. SARRAF (1)

(1) *Etude sur la couleur des corps par réflexion*. Thèse de Doctorat en Pharmacie. Paris, 1936.

avait déjà examiné le spectre d'absorption par réflexion de taches de sang en fonction de leur âge, mais à l'aide d'un spectrophotomètre à vision directe et en utilisant le phénomène de la polarisation pour affaiblir le spectre de réflexion pure gênant (se reporter au chapitre I, p. 23).

En résumé, on peut obtenir, par la méthode de réflexion, des spectres d'absorption de substances en poudre aux bandes caractéristiques, nettement marquées, soit après une seule réflexion, soit après plusieurs réflexions successives (Voir la planche des spectres à la fin de ce mémoire).

Cette méthode est assez générale ; elle est malheureusement limitée par le domaine restreint de longueurs d'ondes ultraviolettes que les spectrographes ordinairement employés permettent de prospecter (4000-2000 Å) et, comme nous le verrons, par sa sensibilité plus ou moins variable dans le cas de la distinction des constituants de mélanges de poudres.

CHAPITRE IV

Méthode d'obtention des spectres d'absorption par réflexion.

Nous avons examiné jusqu'ici, d'une façon théorique et qualitative, l'influence de la grosseur des grains des poudres sur les spectres d'absorption par réflexion dans le visible et l'ultraviolet. Comment va-t-on assigner aux caractéristiques de ces spectres, c'est-à-dire à leurs bandes d'absorption, des valeurs quantitatives précises et reproductibles ?

Avant d'aborder cette question, nous devons traiter des méthodes d'obtention des spectres d'absorption par réflexion des substances en poudre dans le visible et l'ultraviolet.

La lumière diffusée par la surface de la poudre, préalablement aplanie par application et frottement d'une plaque de verre (1), est, comme nous l'avons dit, analysée à l'aide d'un spectrographe. La lumière incidente comprenant toutes les

(1) L'application et le frottement de la plaque de verre ne doivent pas avoir pour effet d'écraser les particules pulvérulentes, quand celles-ci sont examinées sous une grosseur bien déterminée. L'écrasement peut se vérifier à la loupe ou au microscope.

D'autre part, le tassement de la poudre effectué par l'application et le frottement de la plaque de verre a pour effet d'augmenter l'intensité du spectre continu de réflexion pure ; mais nous verrons que les caractéristiques des spectres d'absorption, telles que les maxima et minima d'absorption ne se trouvent pas sensiblement influencées par ce tassement. Toutefois, les comparaisons des *pouvoirs réflecteurs* devront se faire, dans le cas de surfaces pulvérulentes, avec une pression de tassement, un frottement et aussi, naturellement une grosseur de grains bien définis.

longueurs d'ondes, le spectre de réflexion obtenu sur la plaque photographique se présentera sous l'apparence d'une bande plus ou moins noire. Les variations d'intensité de noircissement correspondent soit à une sensibilité moindre de l'émulsion photographique, pour certaines longueurs d'ondes, soit aux longueurs d'ondes partiellement absorbées par la surface pulvérulente, et constituent alors les bandes d'absorption proprement dites.

FACTEURS D'ACTION SUR LA PLAQUE PHOTOGRAPHIQUE.

Pour une longueur d'onde donnée, l'action de la lumière sur le bromure d'argent dépend en effet de *l'intensité* de celle-ci et *du temps de pose* ainsi que de la *nature de l'émulsion photographique*. Cette dernière peut être en effet sensibilisée différemment suivant la longueur d'onde du rayonnement incident. Comment pourra-t-on alors distinguer l'action de ces trois facteurs et plus particulièrement celle de l'intensité ?

L'influence du facteur temps de pose sera éliminée en rendant celui-ci constant.

On éliminera le facteur sensibilité de la plaque en fonction de la longueur d'onde, en comparant sur la même plaque le spectre d'absorption par réflexion de la poudre étudiée à celui d'une substance au pouvoir réflecteur connu et sensiblement constant avec la longueur d'onde. La sensibilité de la plaque en fonction de la longueur d'onde joue en effet de la même façon pour les deux spectres et peut être ainsi éliminée. Nous verrons plus loin la technique de la méthode employée. A la fin, on mesure les variations de noircissement correspondant uniquement aux bandes d'absorption du spectre de réflexion.

CHOIX DU TEMPS DE POSE.

Le facteur temps de pose sera éliminé, comme nous l'avons dit précédemment, en rendant celui-ci constant pour toutes les expériences, mais quel temps de pose allons-nous choisir ?

Il nous faut connaître pour cela les variations du degré de noircissement de la plaque photographique en fonction du temps de pose, ou autrement connaître ce que l'on appelle la courbe caractéristique de la plaque.

Cette courbe peut être établie en mesurant à l'aide d'un photomètre la densité (1) de la plaque photographique pour des temps de pose différents. Il n'est pas nécessaire, en première approximation, de passer par des mesures photométriques. Il suffit en effet à un technicien averti d'apprécier à l'œil nu le degré de noircissement obtenu en fonction du temps de pose (2).

Toutes les autres conditions opératoires étant les mêmes, source lumineuse d'intensité constante pour toutes les longueurs d'ondes, même montage optique, même plaque photographique, on prendra alors les spectres d'absorption par réflexion de la substance avec des temps de pose variant en progression géométrique de raison 2, tels que 1, 2, 4, 8, 16, etc... secondes.

Cinq cas peuvent alors se présenter :

1^o le temps de pose n'est pas suffisant pour qu'il y ait eu une action photochimique ;

2^o on obtient bien un spectre, mais possédant sur toute sa longueur une intensité de noircissement très faible ; c'est la région de sous-exposition ; s'il y a des variations d'intensité de noircissement, celles-ci sont peu distinctes ;

3^o cas de la pose correcte, intermédiaire entre le deuxième et le quatrième cas ; les variations d'intensité de noircissement sont très nettes sur toute la longueur du spectre et sont en première approximation proportionnelles au flux lumineux incident. Nous choisirons ce temps de pose ;

(1) Ou logarithme vulgaire de l'opacité qui est l'inverse de la transparence de la plaque photographique, celle-ci étant représentée par le rapport du flux lumineux transmis et normal sur le flux incident normal.

(2) Nous verrons, par la suite, que les mesures microphotométriques que nous serons obligés de faire pour déterminer les pouvoirs réflecteurs, nous permettront de vérifier la correction du temps de pose.

4^o le cas de la surexposition, pour des temps de pose élevés ; le noircissement très intense devient de plus en plus uniforme tout le long du spectre ;

5^o enfin le dernier cas, exceptionnel, de solarisation, les parties les plus éclairées sont de moins en moins noires par rapport à celles qui sont moins impressionnées.

MESURE RELATIVE DES POUVOIRS RÉFLECTEURS.

Afin de pouvoir mesurer d'une façon relative les intensités des bandes d'absorption d'un spectre de réflexion d'une substance en poudre, on comparera, pour chaque longueur d'onde, le noircissement correspondant, aux noircissements d'un spectre continu, sans bandes d'absorption, et dont les intensités auront été réduites dans des proportions données. Ceci revient à comparer le pouvoir réflecteur de la substance examinée au pouvoir réflecteur, pris comme étalon, d'une autre substance. Ce pouvoir réflecteur étalon connu devra être sensiblement constant avec la longueur d'onde : il devra être en outre le plus élevé parmi tous les pouvoirs réflecteurs des autres poudres. Nous avons choisi la magnésie OMg, dont le pouvoir réflecteur possède toutes ces qualités aussi bien dans le visible que dans l'ultraviolet utilisé (4000 à 2400 Å) (1).

La magnésie était préparée par calcination de l'hydrocarbonate de magnésium pur ($3 \text{ CO}_3\text{Mg} + (\text{OH})_2\text{Mg} + 3 \text{ OH}_2$) ou « magnésie blanche » des pharmaciens. La poudre blanche obtenue passe au tamis le plus fin du commerce, le tamis n° 350, dont le vide de maille a pour dimensions moyennes $30 \times 40 \mu$. Nous avons vérifié que le pouvoir réflecteur ne varie pas en fonction de la longueur d'onde pour les différents échantillons d'oxyde examinés.

(1) Le pouvoir réflecteur du carbonate de calcium pur précipité, passant au tamis n° 350 et employé comme étalon par M^{me} GUILMART et M. FREYMAN, est sensiblement le même que celui de l'oxyde de magnésium, pour des longueurs d'ondes comprises entre 4 000 et 2 500 Å.

TECHNIQUE DE LA MESURE DES POUVOIRS RÉFLECTEURS.

Il s'agit, comme nous l'avons indiqué précédemment, de comparer ce pouvoir réflecteur au pouvoir réflecteur étalon de la magnésie. Des fractions de ce dernier pouvoir réflecteur sont obtenues en réduisant dans des proportions connues l'intensité de la lumière diffusée par la magnésie. Le mode opératoire consiste à diminuer dans des proportions données la largeur de la fente du spectrographe éclairée par la lumière diffusée provenant de la magnésie.

Réduction du pouvoir réflecteur étalon de la magnésie par la méthode de la fente. — On sait en effet que l'intensité de lumière passant à travers une fente rectangulaire de longueur constante et de largeur variable est proportionnelle à cette largeur. La fente doit être naturellement uniformément éclairée, ce qui est le cas. D'autre part, il n'y a proportionnalité entre l'intensité de la lumière réduite par cette méthode et celle du spectre correspondant que lorsque celui-ci est continu, c'est-à-dire lorsqu'il comprend toutes les longueurs d'ondes avec des intensités sensiblement identiques.

Pour mesurer le pouvoir réflecteur d'une substance en poudre par rapport à celui de la magnésie, on prendra donc sur la même plaque photographique et dans les mêmes conditions opératoires, le spectre d'absorption par réflexion de la substance puis les spectres de la magnésie dont les intensités auront été réduites dans des proportions connues, au moyen de la fente du spectrographe.

Pratiquement, on part d'une intensité nulle ; la fente est fermée complètement en suivant le mode opératoire suivant : celle-ci, vivement éclairée, en lumière blanche, est d'abord ouverte, puis fermée d'un mouvement lent et continu en examinant à l'œil nu le spectre visible obtenu ; on arrête le mouvement au moment où toute lumière disparaît brusquement et on note la position du tambour divisé indiquant la largeur de la fente. La division correspondante est la division zéro. On

ouvre ensuite la fente à 0,02 mm. et on prend le spectre d'absorption par réflexion de la magnésie ; puis on augmente la largeur tous les 0,02 mm. jusqu'à 0,2 mm. en prenant chaque fois un spectre. Enfin, on prend le spectre de la substance en employant seulement cette dernière largeur de fente, dans les mêmes conditions que pour la magnésie.

Comparaison des intensités de lumière. Le microphotomètre. — L'intensité des différents spectres obtenus peut être comparée en première approximation à l'œil nu ; les comparaisons précises se font à l'aide du microphotomètre. Cet appareil permet de mesurer le degré de noircissement relatif d'une plaque photographique : un pinceau de lumière visible étroit, et fixe, dont la largeur est au plus égale à celle des raies spectrales, tombe sur le spectre photographié ; son intensité, réduite en traversant la couche noircie de la plaque, est mesurée par une cellule photo-électrique reliée à un galvanomètre sensible. On obtient alors des déplacements de l'aiguille ou du spot lumineux du galvanomètre qui correspondent au degré de noircissement de la plaque photographique. Celle-ci est animée d'un mouvement continu tel qu'il permette au pinceau lumineux de balayer le spectre sur toute sa longueur.

Le spot du galvanomètre tombe sur un papier photographique animé d'un déplacement perpendiculaire à celui du spot et proportionnel aux distances correspondant aux longueurs d'ondes sur le spectre. On obtient ainsi des courbes qui représentent, en fonction de la longueur d'onde, en abscisses, les variations, suivant les ordonnées, du degré de noircissement relatif du spectre.

La division des abscisses en longueurs d'ondes se fait en enregistrant au microphotomètre un spectre de raies-étalons, comme celui de l'arc au mercure ou celui de l'étincelle entre électrodes de cuivre. Le spectre d'arc ou d'étincelle du fer n'est pas à conseiller, car il comprend un trop grand nombre de raies et l'enregistrement microphotométrique correspondant n'est pas suffisamment net, surtout si le spectrographe employé n'est pas très dispersif.

Le repérage, sur le papier enregistreur, de la position du spectre d'absorption, par rapport au spectre de raies-étalons, se fait au moyen des raies 4861 et 4340 Å de la série de Balmer émises par le tube à décharge dans l'hydrogène, employé comme source de lumière ultraviolette (spectre continu entre 4000 et 2000 Å). On peut encore tracer avec un rasoir, sur l'émulsion de la plaque photographique, un trait joignant les deux mêmes raies-étalon se trouvant de part et d'autre des spectres d'absorption.

La précision des valeurs attribuées, en longueurs d'ondes, aux maxima et minima des bandes des spectres d'absorption par réflexion, ainsi qu'aux limites des bandes continues, dépend naturellement de la netteté de ces dernières et du pouvoir dispersif du spectrographe. Avec un appareil dispersant de 30 à 50 Å par millimètre, dans l'ultraviolet, cette précision est de l'ordre de ± 10 Å dans le cas de caractéristiques d'absorption très nettes comme la limite de la bande d'absorption continue de l'oxyde de zinc (3825 Å), et, de l'ordre de ± 50 Å pour des valeurs qualitatives de ces mêmes caractéristiques, dans le cas de bandes larges assez mal définies, comme, par exemple les bandes continues correspondant à certains hydroxydes (cuivre, nickel).

Pour comparer les ordonnées des différentes courbes, on n'oubliera pas, pour chaque spectre, d'enregistrer comme repères, en même temps que sa courbe caractéristique, les lignes correspondant respectivement à un noircissement total et à un noircissement nul. On obtient la première pour l'obscurité complète et la deuxième pour le noircissement sensible dû au voile provenant de l'action chimique du révélateur, ce voile couvrant la plaque sur toute sa surface et son opacité étant la même pour une même nature d'émulsion photographique développée dans les mêmes conditions.

Les comparaisons de noircissement n'auront un sens que si le microphotomètre est fidèle, c'est-à-dire si les indications qu'il donne, pour un même degré de noircissement, ne varient pas avec le temps. Cette qualité de l'appareil dépend essen-

tiellement de la fidélité de la cellule photo-électrique et de la constance de l'intensité du faisceau lumineux tombant sur le spectre de la plaque photographique.

En résumé, dans le cas de la mesure du pouvoir réflecteur relatif d'une substance en poudre, le microphotomètre permettra de faire correspondre des courbes de noircissement aux spectres obtenus sur une même plaque. Aux spectres étalons de la magnésie, dont les intensités ont été réduites dans des proportions connues (1), correspondra une série de courbes d'ordonnées différentes et sensiblement parallèles. On leur superposera la courbe traduisant le spectre de la substance et, l'intersection de cette courbe avec les courbes étalons indiquera, pour chaque longueur d'onde, un degré de noircissement identique de la plaque ou, ce qui revient au même, une intensité identique de la lumière ayant impressionné cette dernière (voir fig. 6).

Si l'on convient de prendre comme pouvoir réflecteur étalon, égal à 1, celui de la magnésie, chaque courbe étalon représentera donc une fraction de ce pouvoir réflecteur correspondant à la fraction d'intensité de lumière enregistrée. L'intersection de la courbe de la substance avec les courbes étalons donnera directement, pour la substance, en fonction de la longueur d'onde, le pouvoir réflecteur rapporté à celui de la magnésie.

Remarquons que, lors de cette comparaison de courbes de noircissement, l'influence de la sensibilité de la plaque photographique en fonction de la longueur d'onde est éliminée, puisqu'elle joue de la même façon pour le spectre de la substance et pour les spectres de la magnésie.

Réduction du pouvoir réflecteur étalon de la magnésie au moyen de tamis métalliques. — La méthode que nous avons

(1) Si les valeurs des ordonnées, pour les différentes courbes et, pour chaque longueur d'onde, ne sont pas nettement différenciées et ne sont pas sensiblement proportionnelles aux intensités lumineuses correspondantes, cela indique que le temps de pose n'est pas convenable, soit qu'il y ait sous-exposition, soit qu'il y ait au contraire surexposition.

décrite pour la mesure du pouvoir réflecteur relatif d'une substance en poudre n'est indiquée que dans le cas où l'on peut employer une largeur de fente assez grande (0,2 mm.), c'est-à-dire dans le cas des spectres d'absorption par réflexion aux bandes larges et pour lesquelles un bon pouvoir séparateur du

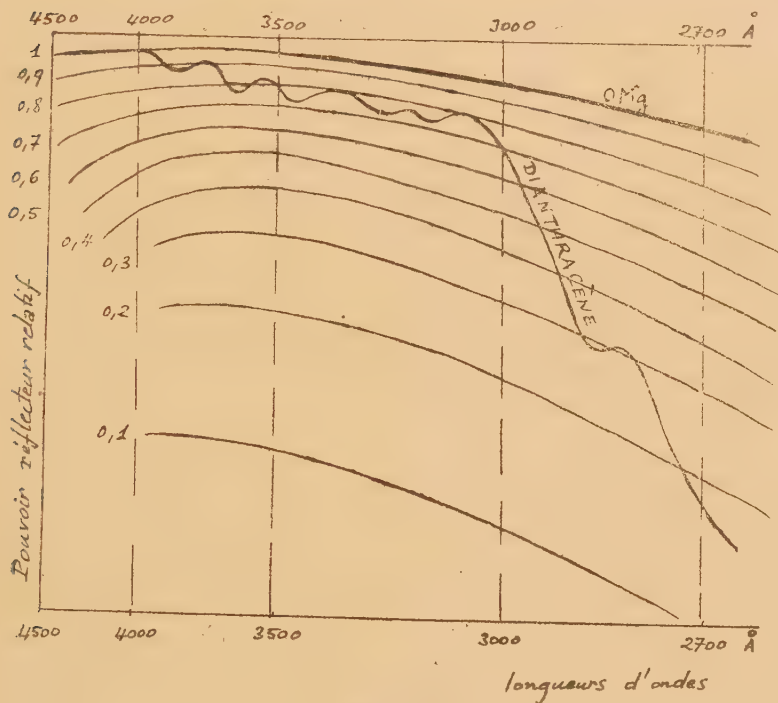


FIG. 6.

spectrographe n'est pas nécessaire. Par contre, pour des bandes fines, comme celles qui dépendent des éléments rares ou celles qui caractérisent certaines substances organiques, un bon pouvoir séparateur des différentes longueurs d'ondes est nécessaire et on devra employer une fente d'au moins 0,02 mm. Dans ce cas, la réduction de l'intensité de lumière, dans des proportions données, ne peut se faire d'une façon précise au moyen de la fente. On utilisera alors la méthode des écrans métalliques : on interpose sur le trajet du faisceau lumineux tombant sur la poudre, des tamis métalliques dont la trans-

mission relative de lumière pour les différentes longueurs d'ondes aura été mesurée par la méthode de la fente. A cet effet, les spectres d'absorption par réflexion de la magnésie, obtenus en interposant les différents tamis, sont comparés, au moyen du microphotomètre, à ceux que l'on a enregistrés en réduisant dans des proportions connues la largeur de la fente du spectrographe. On aura ainsi à comparer des courbes microphotométriques sensiblement parallèles et d'ordonnées différentes. Une interpolation des indications d'intensité relative de lumière, données par les courbes étalons, peut être nécessaire quand la courbe, correspondant à un tamis, ne se superpose à aucune des courbes de comparaison.

En résumé, nous sommes en mesure de pouvoir assigner aux spectres d'absorption par réflexion de substances en poudre, pour chaque longueur d'onde, des valeurs de pouvoir réflecteur représentées par des nombres variant de 0 à 1. Ces valeurs, reproductibles à $\pm 5\%$ près, ne dépendent, pour une poudre donnée, que de l'étalon de pouvoir réflecteur, la magnésie, de la grosseur des grains de la poudre, de la pression de tassement et du genre de frottement effectué pour aplanir la surface pulvérulente.

Une même grosseur de grains peut être obtenue par tamisage entre deux tamis de dimensions de mailles voisines ; mais il est des cas où la substance se trouve déjà sous la forme d'une poudre (précipité par exemple) passant au tamis le plus fin du commerce, le tamis n° 350, dont les dimensions moyennes du vide des mailles sont $30 \times 40 \mu$. On pourrait employer la méthode de sédimentation dans un courant gazeux ou liquide pour obtenir des grains de même grosseur, celle-ci se mesurant au microscope ; mais la méthode est compliquée et délicate.

Une même pression de tassement peut être obtenue par application d'un certain poids sur la plaque de verre servant d'aplanisseur de la surface pulvérulente ; la pression ainsi obtenue étant par exemple de 200 g. par centimètre carré.

Pour définir un *frottement reproductible*, on déplacera, par

exemple, à la main, vingt fois de suite et de 2 mm. chaque fois, la plaque de verre suivant une direction parallèle à sa surface plane.

Ces manipulations sont, on s'en doute, délicates et la méthode qui permet d'assigner des pouvoirs réflecteurs bien déterminés à chaque substance est un peu longue. Elle est pourtant nécessaire pour l'étude de mélanges de poudres et pour comparer des substances aux spectres d'absorption très voisins. Nous nous sommes néanmoins demandés si l'on ne pouvait obtenir des valeurs qualitatives caractéristiques de la nature chimique et de la structure cristalline, sans passer par une détermination de pouvoir réflecteur.

Si l'on examine les courbes représentant les variations des pouvoirs réflecteurs en fonction de la grosseur des grains de la poudre, du degré de tassement et du genre de frottement (voir courbes des pages 27 et 28), on peut remarquer que les maxima et minima de réflexion, ainsi que la limite des bandes continues d'absorption par réflexion, sont constantes à la limite près de la précision avec laquelle les longueurs d'ondes sont lues (± 10 à $50 \text{ \AA}$ près suivant les cas). *Ces valeurs, indépendantes, en première approximation, de la grosseur des grains de la poudre, du degré de tassement de la poudre, et du genre de frottement à la surface pulvérulente*, sont donc ainsi caractéristiques de la nature chimique et de la structure cristalline, seules, des substances examinées, comme nous le verrons d'ailleurs dans la deuxième partie de notre travail.

Il suffira, pour les obtenir, de pulvériser d'abord la substance de façon à ce qu'elle passe au tamis n° 150, dont les dimensions des vides des mailles sont $0,1 \times 0,1 \text{ mm.}$, puis d'en prendre le spectre d'absorption par réflexion avec un temps de pose correct, conjointement aux spectres de référence de la magnésie. On devra naturellement tenir compte de la sensibilité de la plaque photographique en fonction de la longueur d'onde, en prenant, une fois pour toutes, sur une plaque identique à celles que l'on utilise, et avec le même temps de pose, les spectres de la magnésie dont les intensités auront été ré-

duites dans des proportions connues. En procédant de la sorte, on se rendra en outre compte visuellement de la valeur approchée du pouvoir réflecteur de la substance par rapport à celui de la magnésie. La connaissance de la sensibilité de la plaque photographique en fonction de la longueur d'onde est absolument nécessaire dans le visible. Les plaques panchromatiques, quelle que soit leur marque, présentent en effet des variations importantes de la sensibilité avec la longueur d'onde. Celles-ci sont relativement faibles et continues pour les plaques ordinairement employées dans l'ultraviolet (4000 à 2400 Å) et elles ne sont pas gênantes pour les déterminations que nous avons eu à faire.

La plaque photographique est alors soumise au microphotomètre et l'on note en longueurs d'ondes, sur les abscisses de la courbe obtenue, les positions des maxima et des minima d'absorption ainsi que celles des limites des bandes continues (1).

Il est des cas où les bandes d'absorption sont si nettes que l'examen au microphotomètre n'est pas nécessaire ; une lecture directe à l'œil nu suffit (2) ; c'est le cas des bandes étroites comme celles des terres rares ou de certains composés organiques ou encore le cas des bandes continues d'absorption nettement délimitées comme celles qui caractérisent l'oxyde de zinc, les différentes formes cristallines de l'oxyde de titane.

(1) Les valeurs en longueurs d'ondes qui caractérisent ces limites sont obtenues de la manière qui suit : on prolonge suivant leur direction générale les deux portions de lignes qui forment la courbe microphotométrique correspondant à la bande d'absorption continue (voir par exemple fig. 5, p. 33) ; la position, sur l'échelle des longueurs d'ondes, de l'intersection ainsi obtenue de ces deux lignes, caractérise la limite de la bande ; la valeur de cette longueur d'onde est plus précise et moins sujette à varier que celle correspondant par exemple au milieu de la ligne *ab* délimitant sur la courbe microphotométrique la bande d'absorption continue.

(2) L'attribution des longueurs d'ondes se faisant sur la plaque photographique elle-même à l'aide de deux spectres de raies étalons, comme les spectres d'arc ou d'étincelle du fer, ceux-ci se trouvant aux deux extrémités de la série des spectres d'absorption par réflexion.

de l'oxyde antimonieux, de l'anhydride arsénieux, etc... La méthode des spectres d'absorption par réflexion est alors très rapide, puisqu'il suffit simplement d'obtenir le spectre sur une plaque photographique ; ce qui demande une heure environ pour douze spectres enregistrés sur la même plaque, compte tenu des temps de pose, du temps de révélation de fixage et de lavage, et du temps de séchage rapide dans un courant d'air exempt de poussières.

CHAPITRE V

Appareils employés pour l'examen des spectres d'absorption par réflexion de substances en poudre dans le visible et l'ultraviolet.

POSITION DE LA SURFACE PULVÉRULENTE.

Le dispositif qui vient le premier à l'idée, pour enregistrer des spectres d'absorption par réflexion, consiste à éclairer la surface étudiée par un faisceau homogène de lumière au spectre continu visible ou ultraviolet, puis à condenser, à l'aide d'une lentille, les rayons réfléchis sur la fente d'un spectographe à plaque photographique. Nous avons préféré le montage qui consiste à ramener la surface à examiner le plus près possible de la fente du spectographe, celle-ci se trouvant directement éclairée par les rayons diffusés, sans interposition de lentille. Pour l'étude des petites surfaces, inférieures au centimètre carré, les pertes d'énergie lumineuse sont, de la sorte, réduites au minimum (1).

A la suite de nos essais, nous avons trouvé que les meilleures conditions à réaliser étaient les suivantes :

(1) Nous n'avons jamais observé, en employant ce montage, les stries verticales indiquées par T. GUILMART et R. FREYMANN, ces stries ayant l'aspect de raies d'émission régulièrement espacées et dues vraisemblablement à des phénomènes de polarisation de la lumière réfléchie traversant les différentes pièces optiques en quartz.

Les stries parallèles observées suivant toute la longueur du spectre correspondent à autant de spectres étroits de réflexion pure qu'il y a des facettes de particules cristallines mal pulvérisées.

La surface plane à étudier fait avec l'axe du collimateur un angle de 120° et son centre se trouve à 5 mm. de la fente. Un faisceau homogène de lumière au spectre continu visible ou ultraviolet est condensé à l'aide d'une lentille sur cette surface; il y tombe sous un angle d'incidence de 60° . La lu-

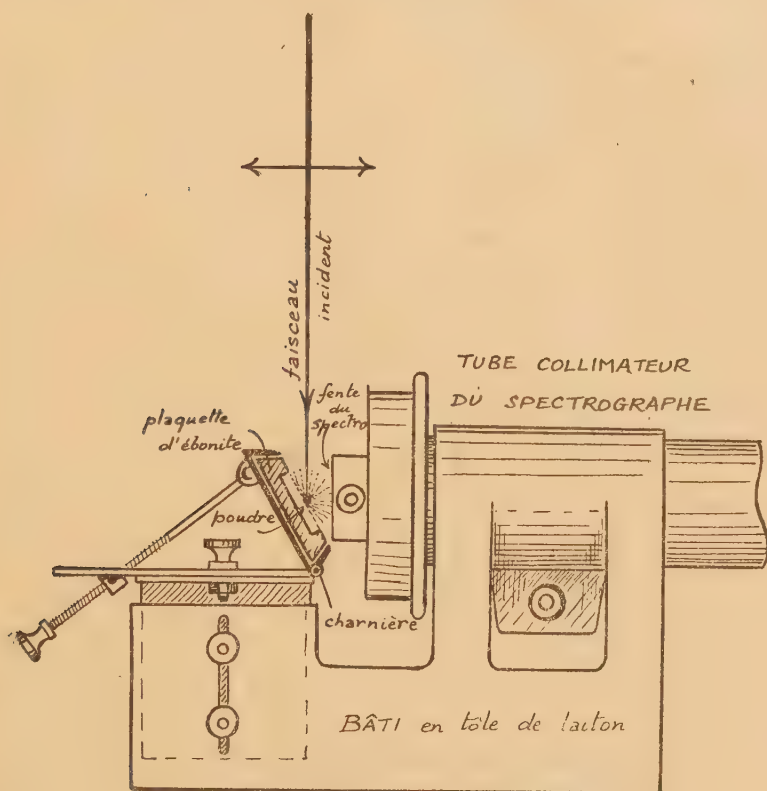


FIG. 7.

Appareil adapté au tube collimateur du petit spectrographe Hilger E 37 pour l'étude des spectres d'absorption par réflexion de poudres dans l'ultraviolet.

mière diffusée est donc examinée sous un angle de 30° . Cet angle a été choisi en tenant compte qu'il fallait rapprocher les surfaces pulvérulentes le plus près possible de la fente tout en leur donnant une inclinaison telle qu'on ne vit pas la poudre tomber au moindre choc.

Les substances en poudre se placent dans des alvéoles parallélépipédiques de dimensions $10 \times 2,5$ mm. et de 1 mm. de profondeur, creusées les unes à la suite des autres dans une

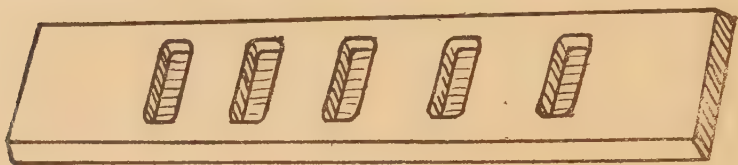


FIG. 8.

Plaquette d'ébonite noire avec alvéoles.

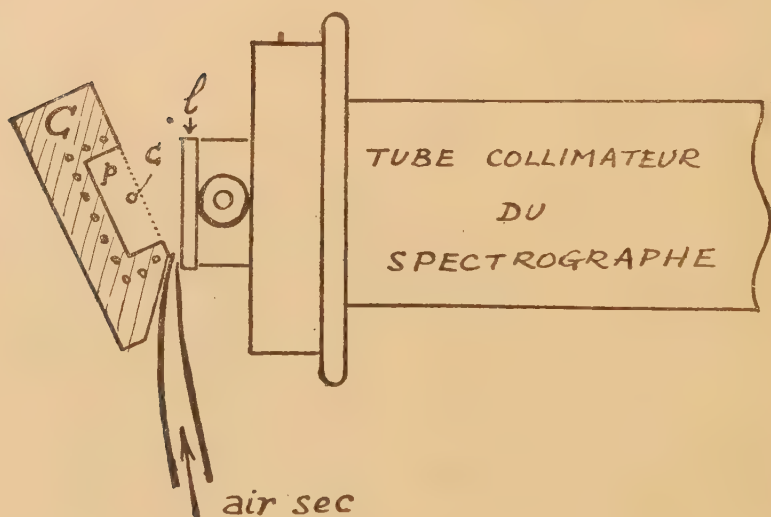


FIG. 9.

- C* : coupelle métallique chauffée électriquement.
- p* : poudre.
- c* : soudure chaude d'un couple thermo-électrique.
- l* : lame mince de quartz.

Appareil pour l'étude des spectres d'absorption par réflexion de poudres, en fonction de la température (depuis la température ordinaire jusqu'à 300°).

plaquette d'ébonite noire. Les substances peuvent, par un glissement horizontal de celle-ci, se présenter successivement devant la fente du spectrographe. La quantité de substance nécessaire pour la prise d'essai est de l'ordre de 30 mmc.,

Méthode des réflexions successives.

FIG. 10.

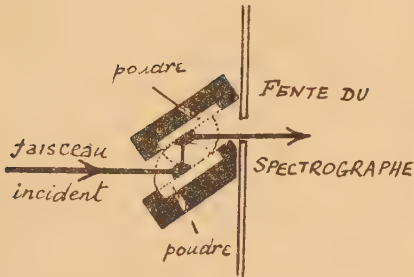


FIG. 11.

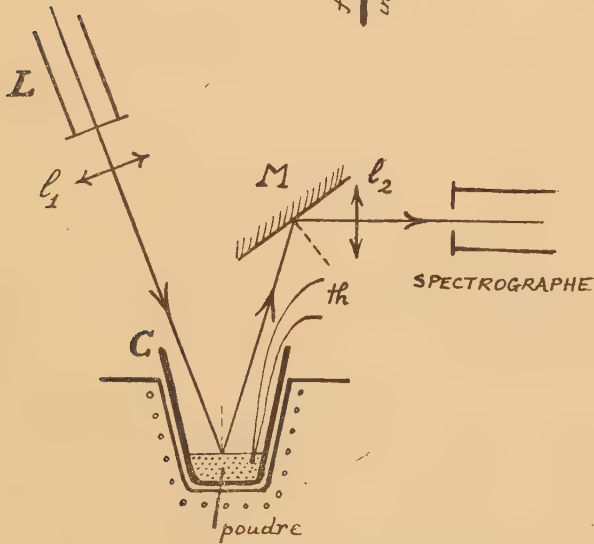
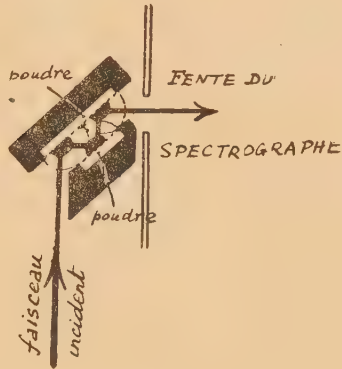


FIG. 12.

C : creuset chauffé électriquement

L : lampe à décharge électrique dans l'hydrogène raréfié.

M : miroir en acier chromé.

*l*₁ et *l*₂ : lentilles de quartz.

Appareil pour l'étude des spectres d'absorption par réflexion de poudres en fonction de la température (depuis la température ambiante jusqu'à des températures élevées).

soit, en poids, de l'ordre de 10 à 5 egr. La surface pulvérulente est préalablement rendue plane après application et frottement d'une plaque de verre (Voir p. 44).

RÉFLEXIONS SUCCESSIVES.

Dans le cas où des réflexions successives sont nécessaires, nous employons deux plaquettes d'ébonite, semblables à celle décrite précédemment, et placées de telle sorte que les surfaces planes des deux poudres de la même substance se trouvent parallèlement vis-à-vis l'une de l'autre à une distance de 1,5 mm. suivant la disposition des figures 10 et 11. Les deux surfaces rectangulaires éclairées ont, chacune, comme dimensions 10×5 mm. L'angle d'incidence du faisceau lumineux incident est de 45° .

Les surfaces pulvérulentes sont, dans ce dernier dispositif, verticales. Si l'on évite les chocs aux deux plaquettes, les poudres restent en place. Cependant, pour éviter une chute possible de la substance, on peut employer le montage suivant : la surface de la poudre est horizontale, l'autre surface qui lui est parallèle, étant un miroir plan en acier chromé dont le pouvoir réflecteur est élevé et sensiblement constant avec la longueur d'onde dans le visible et l'ultraviolet.

SPECTRES D'ABSORPTION PAR RÉFLEXION EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE.

L'étude des spectres d'absorption par réflexion des substances pulvérulentes, en fonction de la température, nécessite l'emploi de coupelles en métal non attaquable et chauffées électriquement (Voir fig. 9). La soudure chaude d'un couple thermoélectrique, platine-platine rhodié, est placée dans la poudre à 1 mm. de sa surface et permet de déterminer, à chaque instant, la température. Une lame de quartz, à faces parallèles, d'une épaisseur de 0,5 mm. est disposée devant la fente du spectrographe pour éviter la corrosion de celle-ci par

les produits de décomposition de la substance. Un léger courant d'air sec balaie la surface de la lame de quartz pour prévenir tout dépôt de buée et chasser en même temps les produits gazeux absorbants pouvant se former.

Pour des températures dépassant 300° ; il est nécessaire d'éloigner la coupelle de la fente du spectrographe. Une lentille concentre la lumière diffusée suivant le dispositif de la figure 12.

SOURCES DE LUMIÈRE.

Les sources de lumière au spectre continu sont, dans le visible, une lampe électrique à filament de tungstène alimentée par un courant de 3 ampères sous 8 volts, et, dans l'ultraviolet, une lampe Chalonge-Lambrey, à décharge électrique dans l'hydrogène, sous une tension de 2.000 volts avec une intensité de 0,2 ampère. La tension et l'intensité doivent naturellement être constantes pendant la durée de l'expérience et vérifiées à l'aide d'un voltmètre et d'un ampèremètre.

SPECTROGRAPHES ET PLAQUES PHOTOGRAPHIQUES.

Nous avons employé trois genres de spectrographes (1) :

a) *Le spectrographe de Féry, petit modèle*, construit par la maison Beaudoin, employant un prisme en flint dans le visible et un prisme en quartz dans l'ultraviolet. Un châssis à crémailière permet d'obtenir 9 spectres sur des plaques 45×107 . La longueur des spectres, entre $6500 \text{ \AA}$ et $4000 \text{ \AA}$ est de 30 mm. et entre $4000 \text{ \AA}$ et $2400 \text{ \AA}$ de 60 mm. Son ouverture relative, ou rapport de l'ouverture utile sur la distance focale de son prisme courbe, est $1/25$.

(1) Nous devons indiquer ici qu'il est préférable d'employer un spectrographe peu dispersif et aussi lumineux que possible, les bandes larges d'absorption par réflexion étant ainsi mieux délimitées et plus nettes et les temps de pose plus courts.

b) *Le spectrographe de Féry, grand modèle*, avec un prisme en quartz. Un châssis à crémaillère permet d'obtenir 6 spectres sur des plaques 35×250 mm. La longueur du spectre, entre 4000 Å et 2400 Å est de 130 mm. Son ouverture relative est $1/25$.

c) *Le petit spectrographe Hilger, modèle E 37*, avec lequel on peut obtenir, sur une plaque 81×107 mm., 14 spectres d'une longueur de 35 mm. entre 4000 et 2400 Å. L'ouverture relative de sa chambre photographique, ou rapport de l'ouverture utile de la lentille sur sa distance focale, est de $1/8,5$.

Les fentes ont été largement ouvertes (0,1 mm.) pour diminuer le temps de pose, un très bon pouvoir séparateur n'étant pas nécessaire pour les bandes larges que nous avons généralement à enregistrer. Pour des bandes fines, comme celles dues aux éléments de terres rares, nous avons employé une largeur de fente de 0,02 mm.

Pour une largeur de fente de 0,2 mm., le spectrographe étant celui de Hilger, le temps de pose correct varie de 5 secondes à quelques minutes, et pour une largeur de fente de 0,02 mm. de 1 minute à 30 minutes. Le temps de pose correct dépend naturellement de l'intensité de la source lumineuse employée, du pouvoir réflecteur de la substance examinée, ainsi que des constantes optiques du spectrographe et de la sensibilité de la plaque.

Nous avons utilisé dans le visible des plaques Super-Pan-chromatiques « Lumière » et dans l'ultraviolet des plaques « Etiquette bleue » de la même maison ; elles nous ont toujours donné entière satisfaction.

Le développement des plaques a été fait au révélateur génol-hydroquinone ordinaire, en employant un temps de développement complet de 4 minutes à la température de 20° environ. Les détails des spectres sont vigoureusement indiqués.

CHAPITRE VI

Spectres d'absorption par réflexion de mélanges de poudres.

Tant qu'il y a mélange entre deux poudres, c'est-à-dire que les grains des deux poudres coexistent sans qu'il se fasse aucune réaction chimique entre eux et sans qu'il y ait syncrystallisation ou formation de solutions solides, le spectre du mélange est la superposition des spectres des deux constituants.

Dans le cas où les grains des deux poudres sont à peu près de dimensions identiques, le spectre dont les bandes sont les plus intenses est toujours prépondérant (1).

Ainsi, pour des mélanges d'oxyde de zinc et de céruse, l'oxyde de zinc, dont la bande d'absorption, très nettement délimitée (3825 Å), est la plus intense, pourra se déceler à partir de 0,5 % alors que la céruse (limite : 2800 Å) ne le sera qu'à partir de 20 %. Dans ces expériences, on a employé la méthode des réflexions successives.

Nous donnerons aussi comme exemple le cas de mélanges de chlorure mercurieux et de chlorure mercurique. Le chlorure mercurieux, dont la bande d'absorption continue possède sa limite vers 3500 Å, se trouve décelé pour des proportions plus

(1) Il faut tenir ici compte du phénomène d'enrobage. Nous entendons par *enrobage* le fait qu'il y a recouvrement des particules de la poudre soit par un liquide plus ou moins visqueux, soit par des particules solides très fines. Chaque grosse particule est alors entourée d'une couche de substance qui peut avoir un coefficient d'absorption de lumière important et masquer plus ou moins l'absorption propre de la poudre principale.

grandes que 5 %, alors que cette valeur tombe à 50 % pour le chlorure mercurique dont la limite de la bande d'absorption est à 2775 Å.

D'après ce que nous avons vu, il faudra donc que, pour obtenir le spectre d'absorption par réflexion caractéristique d'une substance solide, celle-ci soit dans un état de grande pureté. On conçoit en effet qu'il suffise d'une petite quantité d'une impureté possédant des bandes d'absorption très intenses pour que son spectre apparaisse en même temps que celui de la substance principale et même masque complètement ce dernier. C'est ainsi qu'une substance minérale impure comme le rutile naturel noir, ne donne pas le spectre d'absorption ultraviolet du rutile pur blanc alors que le spectre de diffraction de rayons X correspond bien à celui de cette variété cristalline.

Il faudra donc être sûr chimiquement de la pureté de son produit ou tout au moins posséder, pour des substances connues, les spectres d'absorption des impuretés qu'elles peuvent contenir et les intensités relatives de leurs bandes.

En résumé, pour distinguer les constituants d'un mélange, la méthode des spectres d'absorption par réflexion peut être tantôt d'une très grande sensibilité et tantôt d'une sensibilité très médiocre. Ajoutons que celle-ci peut être augmentée, comme nous l'avons vu, par la technique des réflexions successives.

INTÉRÊT DES SPECTRES D'ABSORPTION PAR RÉFLEXION DE SUBSTANCES EN POUDRE, DANS LE VISIBLE ET L'ULTRAVIOLET.

Nous avons vu que les spectres d'absorption par réflexion de substances en poudre, dans le visible et l'ultraviolet, ont été principalement appliqués à la détermination précise de la couleur et du pouvoir réflecteur de peintures et de leurs supports, ainsi qu'à l'analyse de terres rares dont les éléments possèdent des bandes d'absorption étroites et caractéristiques.

Dans la deuxième partie de notre travail, nous avons recherché les autres applications, principalement chimiques,

auxquelles pouvaient se prêter les spectres d'absorption par réflexion.

Nous nous sommes plus particulièrement attachés à l'étude de l'influence de différents facteurs de structure chimique sur les bandes observées pour toute une série de composés.

C'est ainsi que nous avons déterminé *l'influence des éléments basiques et celle de l'eau d'hydratation sur les bandes d'absorption d'un grand nombre de nitrates et d'oxalates*, ces bandes étant caractéristiques des radicaux acides : les éléments métalliques d'une même famille chimique ont une influence sensiblement identique sur la position des bandes ; la dérogation à cette règle semble indiquer la formation de complexes comme dans le cas de ces sels en solution.

Nous avons montré que *l'eau d'hydratation déplace, pour les nitrates et les oxalates*, les bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes, à l'inverse de ce qui a lieu pour d'autres sels comme les chlorures, les sulfates et les salicylates.

Nous avons aussi observé que *les bandes d'absorption des hydroxydes et hydrates d'oxydes*, se trouvent déplacées, d'une manière générale, vers les petites longueurs d'ondes par rapport à celles des oxydes correspondants. L'activité chimique très grande de certains hydroxydes fraîchement précipités nous a obligés à étudier ces substances au sein même des liquides qui leur ont donné naissance. Cette façon d'opérer présente de l'intérêt *pour déceler la formation de composés intermédiaires solides à vie brève lors de précipitations chimiques*.

Nous avons, d'autre part, entrepris l'étude de *l'absorption visible et ultraviolette de corps solides polymorphes* et avons montré que la variété dont l'absorption s'étend le plus vers les grandes longueurs d'ondes, semble être, en général, la plus soluble et la plus active chimiquement.

Enfin, les spectres d'absorption par réflexion, appliqués à *l'étude des systèmes solides*, tels que O_5P_2 — O_3Fe_2 , se sont révélés comme un complément utile des spectres de diffraction de rayons X, ceux-ci ne donnant pas d'une façon immédiate des caractéristiques de groupements chimiques, comme les spectres d'absorption, mais seulement des constantes cristallines.

Applications à la Chimie
des Spectres d'Absorption par Réflexion,
dans le visible et l'ultraviolet, de substances en poudre.

CHAPITRE PREMIER

Caractéristiques des spectres d'absorption
par réflexion de substances en poudre,
dans le visible et l'ultraviolet.

Les spectres d'absorption par réflexion de substances en poudre, dans le visible et l'ultraviolet, présentent généralement, soit des bandes larges à maxima limitées par des minima d'absorption, soit une seule bande d'absorption continue dont la limite se trouve du côté des grandes longueurs d'ondes. Ces bandes dépendent de l'état énergétique des électrons appartenant à des groupements atomiques tels que $-\text{CH}=\text{CH}-$, $=\text{C}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{O}$, des radicaux acides comme $:\text{NO}_3^-$, CrO_4^{--} , etc...

On observe également des bandes étroites, parfois même des raies d'absorption et qui sont, elles, liées aux vibrations des électrons d'atomes métalliques tels que les éléments de terres rares, le cuivre bivalent, le chrome trivalent, le nickel bivalent, etc... ou encore aux vibrations des électrons de certains groupements d'atomes tels que MnO_4^- .

Dans le cas d'un sel, nous pourrions donc observer des bandes correspondant à l'anion et des bandes généralement plus étroites correspondant au cation ; mais celles-ci n'existent, dans le visible et l'ultraviolet, que pour un nombre restreint d'éléments. Les bandes de l'anion sont modifiées par la présence du cation.

Toutes ces caractéristiques sont, dans la plupart des cas, comme nous l'avons vu aux chapitres I et II, des caractéristiques d'absorption lumineuse par transmission ; aussi, avant de passer aux applications des spectres d'absorption par réflexion, devons-nous indiquer les résultats auxquels ont conduit les déterminations d'absorption visible et ultraviolette effectuées par transmission pour des substances solides (Bibliographie III).

Nous ne mentionnerons pas les verres, corps homogènes, qui peuvent être taillés facilement sous la forme de lames à faces parallèles et polies et dont les caractéristiques d'absorption se rapprochent de celles des solutions liquides.

Il faut se reporter aux travaux de BECQUEREL (1880) pour trouver une étude complète de l'absorption visible de solides se présentant sous la forme de cristaux d'une taille suffisamment grande pour être examinés par transmission : l'absorption varie avec l'axe cristallin suivant la direction duquel se propage le rayonnement (pléochroïsme) (Bibliographie III).

A la suite de ces travaux, d'autres savants, comme KRISHNAN et DAS-GUPTA, ont recherché les relations qui existent entre l'absorption ultraviolette de cristaux et leur structure déterminée au moyen des spectres de diffraction de rayons X (Bibliographie III).

Nous ne nous étendrons pas sur ces études, qui présentent pourtant un très grand intérêt. Les variations de l'absorption suivant l'axe cristallin ne se distinguent pas en effet par examen des spectres d'absorption de substances en poudre, les particules cristallines qui composent ces dernières se trouvant disposées dans toutes les directions possibles.

A notre connaissance, AGAFONOFF a été le premier qui ait étudié d'une façon systématique les spectres d'absorption visible et ultraviolette d'un grand nombre de substances cristallisées (1896-1897) (Bibliographie III). Les résultats qu'il a obtenus n'ont malheureusement qu'une valeur qualitative et ne peuvent être reproduits, la façon d'opérer n'ayant pas été indiquée. On peut supposer que la plupart des substances ont

dû être examinées sous la forme de couches minces pulvérisées. AGAFONOFF, dans son travail, a surtout cherché les substances qui présentaient le phénomène de pléochroïsme.

Il faut arriver à l'année 1928 pour trouver un deuxième travail systématique sur l'absorption ultraviolette de substances solides en poudre. C'est, en effet, cette année-là que KIMURA et TAKEWAKI ont publié leurs recherches sur l'absorption ultraviolette d'un grand nombre de composés minéraux solides (Bibliographie III). Ceux-ci étaient pulvérisés et examinés sous une épaisseur de 0,5 mm. KIMURA et TAKEWAKI n'indiquent pas la grosseur des grains de la poudre. Une variation de l'épaisseur de 0,4 à 0,8 mm. change les limites des bandes de 50 Å. Les temps de pose nécessaires pour enregistrer les spectres sont de 40 minutes.

KIMURA et TAKEWAKI ont bien obtenu par cette méthode les spectres d'absorption caractéristiques de poudres relativement transparentes, comme les nitrates et les sulfates, mais non de poudres opaques comme les précipités de sulfures et les chromates alcalino-terreux, pour lesquels, au contraire, nous avons appliqué avec succès la méthode d'absorption par réflexion.

Les auteurs japonais ont trouvé que l'absorption ultraviolette était caractéristique du radical acide des sels examinés, les bandes se trouvant d'autant plus déplacées vers les grandes longueurs d'ondes, que les éléments basiques possédaient un poids atomique plus élevé. Nous avons repris, d'une façon plus complète, ces déterminations, par la méthode des spectres de réflexion, pour toute une série de nitrates et d'oxalates et nous avons, en plus, cherché l'influence de l'eau d'hydratation sur les bandes d'absorption.

Nous devons aussi mentionner l'influence de différents facteurs physiques sur les spectres d'absorption de substances solides, tels que la température et la pression (Bibliographie IV *a* et *b*).

On sait que, dans le visible, des substances blanches comme OZn , O_2Ti , deviennent jaunes par chauffage et reprennent,

d'une façon réversible, leur couleur primitive par refroidissement. Par contre, une substance colorée, comme l'iodure mercurique rouge, devient blanche si on la plonge dans l'air liquide ; l'oxyde mercurique, OHg , rouge, devient jaune, puis blanc avec l'abaissement de la température ; le minium, O_4Pb_3 , rouge, devient blanc à -190° .

Tous ces phénomènes se classent sous le nom de *thermotropie*. Ils ont été mis à contribution pour déceler l'échauffement de certaines pièces mécaniques préalablement enduites d'une peinture thermotrope.

L'élévation de la température, dans le cas où il n'y a pas de décomposition, déplace donc généralement les bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes. C'est ce que nous avons vérifié, au moyen des spectres d'absorption par réflexion, pour l'oxyde de zinc (Voir la planche des spectres), l'oxyde de titane, l'orthophosphate ferrique et l'argent. L'action de la température n'est sensible que pour une variation d'une dizaine de degrés environ, cette valeur dépendant naturellement de la nature de la substance et de la précision des lectures des caractéristiques d'absorption.

Ajoutons enfin que l'abaissement de température α , de plus, pour effet de rétrécir les bandes d'absorption caractéristique des éléments.

SCHAUMANN, dans le cas des bandes larges correspondant à des groupements atomiques, a observé, avec l'abaissement de température, l'apparition d'autres bandes régulièrement espacées (Bibliographie IV α).

Ces modifications des spectres d'absorption avec la température ont été reliées aux variations correspondantes de la structure atomique. Par exemple, PRIKHOTJO et ses collaborateurs ont étudié, de ce point de vue, l'anthracène, le phénanthrène et même l'oxygène solide (Bibliographie IV α).

L'étude de l'influence de pressions élevées sur la couleur de substances solides homogènes n'a donné que des résultats négatifs dans le cas du rubis (SELENYI). PRZIBRAM a obtenu des

résultats positifs mais peu marqués pour des fluorines colorées (Bibliographie IV b).

En conclusion, les caractéristiques d'absorption visible et ultraviolette de corps solides, sous la forme de poudres, ont été relativement peu étudiées par suite des difficultés que les chercheurs ont rencontré dans les mesures d'absorption lumineuse par transmission. Des résultats qualitatifs ont été néanmoins obtenus pour un assez grand nombre de substances chimiques minérales. Par contre, nous possédons très peu de données concernant les spectres d'absorption, dans le visible et l'ultraviolet, de substances organiques solides (1), en dehors de celles obtenues récemment par M^{me} GUILMART (Bibliographie I).

Nous espérons que la méthode par réflexion, qui est plus générale que celle par transmission, permettra d'étendre nos connaissances sur les caractéristiques d'absorption de substances solides et sur leurs relations avec les autres propriétés physiques et chimiques.

Nous nous sommes proposés, pour notre modeste part, d'étudier plus spécialement l'influence de différents facteurs de structure chimique sur les bandes d'absorption ultraviolettes d'un certain nombre de composés.

(1) On sait que la plupart de ces dernières, ainsi que beaucoup de substances minérales, ont été examinées en solution et les spectres correspondants ne se comptent plus.

CHAPITRE II

Considérations théoriques sur les caractéristiques des spectres d'absorption par réflexion de substances en poudre, dans le visible et l'ultraviolet.

Les caractéristiques des spectres d'absorption par réflexion de substances en poudre, dans le visible et l'ultraviolet, sont, nous le savons, des caractéristiques d'absorption lumineuse de substances solides.

L'énergie lumineuse visible et ultraviolette absorbée par un solide représente, d'après les théories modernes, l'énergie lumineuse nécessaire pour changer l'état énergétique d'un électron atomique. Ainsi, dans le chlorure de sodium solide, il y aura expulsion d'un électron périphérique de l'ion chlore par absorption de longueurs d'ondes de l'ordre de $936 \text{ \AA}$, correspondant à une énergie de 3,8 électron-volts ; cette énergie est appelée *énergie d'ionisation ou affinité électronique* (cas des liaisons hétéropolaires des substances ionisables). Mais l'ion chlore n'est pas libre, il est entouré dans le réseau cristallin d'atomes de sodium et de chlore ; pour libérer l'électron, il faudra donc, en plus de l'énergie d'ionisation, surmonter une certaine énergie appelée *énergie réticulaire*, liée aux forces d'attraction que les atomes voisins exercent sur l'ion chlore.

D'autres mouvements d'électrons peuvent également avoir lieu. Ainsi, un électron d'un atome pourra être transféré à un atome voisin ou être mis en commun avec celui-ci ; ce dernier cas correspondant aux liaisons homopolaires. Les électrons possèdent aussi un mouvement de rotation autour de leur axe

propre et une certaine énergie lumineuse absorbée pourra être liée à ce dernier mouvement.

D'un autre côté, les orbites électroniques que l'on ne peut pas imaginer sur des surfaces rigoureusement sphériques, à la suite de considérations théoriques et expérimentales, peuvent subir, de la part des atomes voisins, des déformations plus ou moins importantes qui ont pour effet de changer l'état énergétique des électrons suivant certaines directions. Cette aptitude à la déformation des orbites électroniques a été appelée *polarisabilité* et l'action déformante, due au champ électrique d'un atome, son *influence polarisante*.

Dans le cas des sels, les anions sont plus aisément déformables que les cations et l'on observera des variations bien plus importantes dans la position des bandes d'absorption correspondant aux premiers. Ajoutons encore que les bandes des anions et celles des cations peuvent se masquer mutuellement si elles se trouvent dans les mêmes régions spectrales.

En tout cas, quels que soient les mécanismes supposés, les différents mouvements d'électrons demanderont une énergie lumineuse absorbée d'autant plus faible (correspondant à des fréquences plus petites ou des longueurs d'ondes plus grandes) que les électrons seront plus libres.

Ainsi, avec une diminution de l'énergie réticulaire, il y a généralement déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes ; la dilatation d'une substance solide obtenue par chauffage, a également pour effet de déplacer l'absorption visible ou ultraviolette vers les faibles fréquences.

Le même effet s'observe dans le cas de substances polymorphes (chapitre IV), pour la variété cristalline possédant des forces d'attraction réticulaires les plus faibles. Mais le phénomène peut se compliquer par suite des déformations particulières que subissent les orbites électroniques de la part des atomes voisins.

Dans le cas de substances hydratées ou de substances similaires, on devra, en plus de l'affinité électronique de l'atome et

de l'énergie réticulaire, tenir compte de l'énergie de liaison entre atomes et certains groupements d'atomes, comme OH_2 , NH_3 , etc...

Le spectre d'absorption d'un hydrate devra donc présenter des bandes décalées vers les courtes longueurs d'ondes par rapport à celui de la substance anhydre. Mais il ne faut pas oublier que les molécules d'eau peuvent s'interposer entre l'anion et le cation et apporter des variations dans leur influence mutuelle. Elles peuvent même s'associer à ces derniers et changer leur propriété de polarisation.

En fait, on observe tantôt un déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes (chapitre I) (cas des nitrates de calcium, de strontium à 4 OH_2 , cas des oxalates), tantôt un déplacement vers les petites longueurs d'ondes (cas des sulfates de cuivre, de nickel, des chlorures de cobalt, de nickel ; cas des salicylates, etc...). Nous montrerons aussi qu'il y a déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes, par rapport à celle des oxydes, dans le cas des hydroxydes et hydrates d'oxydes, sauf pour $\text{O}_3\text{Mo} \cdot 2 \text{ OH}_2$.

Dans ce chapitre relatif aux considérations théoriques sur les caractéristiques d'absorption ultraviolette de corps solides, nous devons enfin rapporter que certains chercheurs (1) ont montré que l'énergie de sublimation d'une substance équivaut approximativement à la différence entre les énergies de photons correspondant respectivement aux vibrations lumineuses des bandes d'absorption ultraviolette de la substance à l'état cristallisé et aux vibrations des bandes corrélatives de la même substance à l'état de vapeur.

(1) KIMURA, *Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, Sci. Papers*, n° 361, 1932, p. 129 ; KIMURA et UCHIDA, *idem*, n° 364, 1932, p. 157.

CHAPITRE III

Influence des éléments basiques et de l'eau d'hydratation sur les bandes d'absorption ultraviolettes de nitrates et d'oxalates métalliques solides.

Nous avons étudié l'influence de l'élément basique ou du cation ainsi que celle de l'eau d'hydratation sur les bandes d'absorption ultraviolettes de toute une série de nitrates et d'oxalates (1).

Dans le cas des premiers sels, la bande caractéristique de l'anion nitrique est large, analogue à celle des nitrates en solution aqueuse et présente, pour un certain nombre de sels, un maximum et un minimum d'absorption dont les positions varient, avec la nature du métal, entre 3000 et 2800 Å, 2650 et 2550 Å respectivement.

La limite, vers les grandes longueurs d'ondes, de la bande large est particulièrement nette et varie, pour la plupart des nitrates, avec la nature de l'élément métallique, entre 3350 et 3000 Å. Elle caractérise, seule, la bande d'absorption du groupement nitrique pour les sels dont le spectre ne comporte pas de maximum ni de minimum.

Il est à remarquer que cette limite, ainsi que les maxima et minima d'absorption, se trouvent décalés vers les petites longueurs d'ondes pour les nitrates alcalino-terreux anhydres ainsi que pour ceux des éléments des terres rares étudiés, sauf le cérium trivalent. Les nitrates de calcium et de strontium

(1) BERTON, *Comptes Rendus Acad. Sc.*, 213, 1941, p. 653 et 1001.

hydratés à 4OH_2 , présentent, par contre, des limites de bandes normales.

Notons, d'autre part, pour les nitrates alcalino-terreux l'apparition progressive du maximum et minimum d'absorption avec l'augmentation du poids atomique du métal.

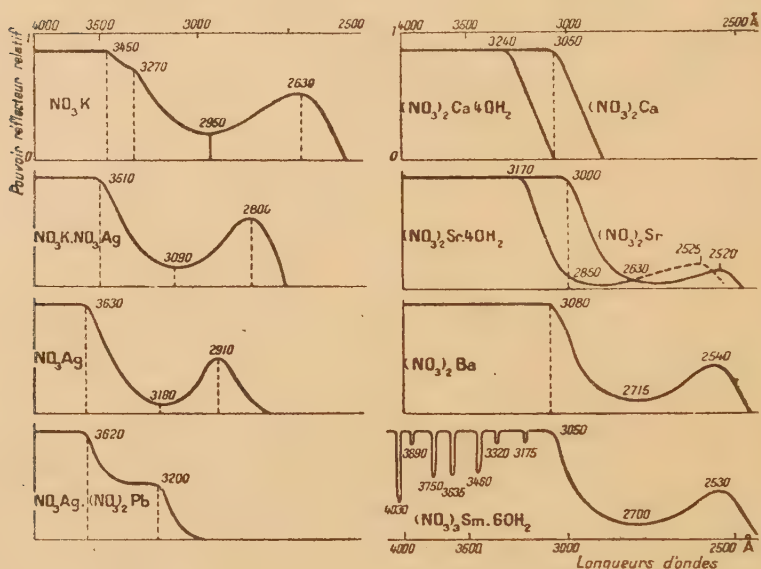


FIG. 13.

Le décalage de la limite de la bande d'absorption a lieu vers les grandes longueurs d'ondes, par rapport aux autres nitrates, pour les sels d'argent, de thallium, de mercure, de cuivre bivalent, de cérium et de fer trivalents. Remarquons que tous ces éléments ont un poids atomique élevé. Leur influence sur les bandes d'absorption est expliquée par une action déformante plus considérable sur les orbites électroniques des anions.

Pour ce qui est des oxalates, un grand nombre de ces sels présentent une bande d'absorption, relativement étroite, d'une largeur comprise entre 2.500 et 4.000 cm^{-1} et dont le maximum varie avec la nature de l'élément basique entre 2600 et

2450 Å. Cette bande ne peut correspondre qu'aux deux groupements carboxyle du radical oxalique.

L'acide oxalique solide, hydraté à 2 OH_2 , est, par contre, caractérisé par une large bande dont la limite vers les grandes longueurs d'ondes, se trouve à 2970 Å. Un maximum peu intense, à 2660 Å, ainsi qu'une bande étroite, apparaissent sur le spectre ; cette dernière est limitée du côté des grandes longueurs d'ondes par le seuil à 2970 Å de la bande large et, du côté des petites longueurs d'ondes, par un minimum étroit à 2860 Å (Voir figure 4, p. 28).

On retrouve, pour un certain nombre d'oxalates, *une série de ces bandes étroites* régulièrement espacées et délimitées par des minima d'une largeur de 300 cm^{-1} environ et distants les uns des autres de 1.500 cm^{-1} en moyenne. A notre connaissance, ces bandes n'ont jamais été décrites jusqu'ici (1). On peut les rapprocher de celles qu'a observées SCHAUHMANN (2) pour quelques sels examinés à très basse température. Leur apparition serait liée à des conditions de fortes cohésions entre atomes, car elles ne s'observent pas pour l'acide oxalique et les oxalates en solution aqueuse.

Il y a décalage vers les grandes longueurs d'ondes des bandes d'absorption, par rapport aux autres oxalates, pour les sels d'argent, de cuivre bivalent, de mercure, de cérium trivalent, d'étain, de plomb, de fer bivalent, de nickel et de cobalt.

L'eau d'hydratation a pour effet de décaler, comme pour les nitrates, les bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes, à l'inverse de ce qui a lieu pour les sulfates et les chlorures et les salicylates (3). Le décalage est de l'ordre de 50 à 100 Å.

(1) Elles se retrouvent sur les spectres d'absorption que nous avons obtenus par transmission pour des oxalates en poudre relativement transparents.

(2) SCHAUHMANN, *Z. f. Phys.*, 76, 1932, p. 1.

(3) Ceux-ci ont été étudiés en collaboration avec M. CHAIGNEAU (travail inédit).

Sels simples (1)	Limite de la bande	Maxi- mum	Mini- mum
NO^3Li	3280	2910	2580
NO^3Na	3300	2880	2580
NO^3Rb	3310	3070	2615
NO^3NH^4	3340	2970	2615
$(\text{NO}^3)^2\text{Mg}.6\text{ OH}^2$	3280	2910	2575
$(\text{NO}^3)^2\text{Zn}.6\text{ OH}^2$	3320		
$(\text{NO}^3)^2\text{Cd}.4\text{ OH}^2$	3300		
$(\text{NO}^3)^2\text{Pb}$	3180	2660	
		(f)	
$(\text{NO}^3)^2\text{Mn}.6\text{ OH}^2$	3380	2900	2725
$(\text{NO}^3)^2\text{Ni}.6\text{ OH}^2$	3240	2840	2585
		3850	3330
		(Ni)	(Ni)
$(\text{NO}^3)^2\text{Co}.6\text{ OH}^2$	3320		
$(\text{NO}^3)^2\text{La}.6\text{ OH}^2$	3050		
$(\text{NO}^3)^2\text{Ce}.6\text{ OH}^2$	3570		
$(\text{NO}^3)^2\text{Nd}.6\text{ OH}^2$	3060	2675	2530
Bandes de (Nd).....	3550-3480 (max. 3525)		
	3625 ; 3260		
$(\text{NO}^3)^2\text{Gd}.6\text{ OH}^2$	3050	2710	2525
Raies du (Gd).....	3110 et	2520	
$(\text{NO}^3)^2\text{Al}.9\text{ OH}^2$	3260	2815	2530
$(\text{NO}^3)^2\text{Bi}.5\text{ OH}^2$	3340		
$(\text{NO}^3)^4\text{Th}.12\text{ OH}^2$	3090		
$\text{NO}^3\text{Ag}.2\text{ NH}^3$	3400	3100	2810
NO^3Tl	3430	3070	2880
		2600	
$\text{NO}^3\text{Hg}.\text{OH}^2$	3410		
$(\text{NO}^3)^2\text{Hg}.2\text{ OH}^2$	3380		
$(\text{NO}^3)^2\text{Cu}.6\text{ OH}^2$	3580		
$(\text{NO}^3)^3\text{Fe}.9\text{ OH}^2$	3510		

Sels doubles et sels mixtes	Limite de la bande	Maxi- mum	Mini- mum
$\text{NO}^3\text{K}, \text{NO}^3\text{Ag}(\text{F}) (\text{A})$	3510	3090	2800
$\text{NO}^3\text{Na}, \text{NO}^3\text{Ag}$	} Limite de NO^3Ag		
$\text{NO}^3\text{NH}^4, \text{NO}^3\text{Ag}$			
$\text{NO}^3\text{K}, (\text{NO}^3)^2\text{Ba} (\text{A}) (\text{F})$	} Superposition des spectres des sels simples		
$\text{NO}^3\text{Ag}, (\text{NO}^3)^2\text{Pb} (\text{A})$			
$(\text{NO}^3)^2\text{Ce}.2\text{ NO}^3\text{Na}.\text{OH}^2$	} Limite 3700		
$(\text{NO}^3)^2\text{Ce}.2\text{ NO}^3\text{K}.2\text{ OH}^2$			
$(\text{NO}^3)^2\text{Ce}.2\text{ NO}^3\text{NH}^4.4\text{ OH}^2$	} Limite 3750		
$2(\text{NO}^3)^3\text{Ce}.3(\text{NO}^3)^2\text{Mg}.24\text{ OH}^2$			
$2(\text{NO}^3)^2\text{Ce}.3(\text{NO}^3)^2\text{Zn}.24\text{ OH}^2$	} » 3770		

(f) faible ; (F) par fusion ; (A) par voie aqueuse.

(1) Pour les nitrates de potassium, d'argent et de samarium, ainsi que pour les nitrates alcalino-terreux, se reporter à la figure 13, p. 68.

Notons enfin que les oxalates acides présentent une bande large sensiblement identique à celle de l'acide oxalique.

Les nitrates doubles et les oxalates doubles possèdent des bandes différentes de celles de leurs constituants, ce qui peut s'expliquer, comme pour ces sels en solution, par le fait qu'il y a liaison mutuelle entre les anions et les cations des constituants avec formation de complexes.

	Limite	Minim.	Maxim.
$\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2 \cdot 2 \text{O}^2\text{H} \dots\dots\dots$	2970 (A)	2850 (f)	2640
$\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2 \text{ anh.} \dots\dots\dots$	2920	2800 (f)	2580 (f)
$\text{C}^2\text{O}^4\text{Na}^2 \dots\dots\dots$	2660	3055 2900	"
$\text{C}^2\text{O}^4\text{NaH} \dots\dots\dots$	2990	2775 2830 (f)	2530 2610
$\text{C}^2\text{O}^4\text{K}^2 \cdot \text{OH}^2 \dots\dots\dots$	2675	3080 (f) ; 2950 (f) 2800 (f)	2580
$\text{C}^2\text{O}^4\text{K}^2 \text{ anh.} \dots\dots\dots$	2775	2695 (f) ; 2615 (f)	2640
$(\text{C}^2\text{O}^4)^2 \text{KH}^2 2 \text{OH}^2 \dots\dots\dots$	3000	2890 (f)	
$\text{C}^2\text{O}^4(\text{NH}^4)^2 \text{OH}^2 \dots\dots\dots$	2710		2590
$\text{C}^2\text{O}^4\text{Ca} \dots\dots\dots$	2600		2500
$\text{C}^2\text{O}^4\text{Sr} \dots\dots\dots$	2600		2530
$\text{C}^2\text{O}^4\text{Ba} \dots\dots\dots$	2680		2570
$\text{C}^2\text{O}^4\text{Mg} \cdot 2 \text{OH}^2 \dots\dots\dots$	2535		2440
$\text{C}^2\text{O}^4\text{Zn} \cdot 2 \text{OH}^2 \dots\dots\dots$	2515	2890 (f) ; 2745 (f) 2625 (f)	2480
$\text{C}^2\text{O}^4\text{Zn} \text{ anh.} \dots\dots\dots$	2420		
$\text{C}^2\text{O}^4\text{Cd} \cdot 3 \text{OH}^2 \dots\dots\dots$	2570	2970 2850 2710 2590	2460
$(\text{C}^2\text{O}^4)^3 \text{La}^2 \cdot 4 \text{OH}^2 \dots\dots\dots$	2680 Å		2590

(F) fort ; (f) faiblë.

	Limite	Minim.	Maxim.
$(C^2O^4)^3Pr^210\ OH^2$	2690		
Bandes étroites du Pr (visible).			
$(C^2O^4)^3Nd^210\ OH^2$	2720		
Bandes du Nd	3550, 3515, 3475, 3275,		
	2990		
$(C^2O^4)^3Sm^210\ OH^2$	2660		
Bandes du Sm.	4020, 3900, 3750, 3460,		
	3310, 3170		
$(C^2O^4)^3Ce^2.9\ OH^2$	3670		
$C^2O^4Cu.1/2\ OH^2$	3300		
$C^2O^4Ag^2$	2980	3290	
		3500	
		(F)	
		3120	
		(F)	
		2980	
		(f)	
$C^2O^4Hg^2OH^2$	3280		
C^2O^4Sn	3600		
C^2O^4Pb	3150		
$C^2O^4Fe.2\ OH^2$ absorbe tout l'u. v. et une partie du visible.			
$C^2O^4Ni.2\ OH^2$	2840		
Bande large du Ni (visible).			
C^2O^4Co	3460		
Bande large du Co (visible).			
$C^2O^4(CH^3)^2$	3070	2950	
Bande étroite à 3230.			
<i>Oxalates doubles :</i>			
$+C^2O^4Cu.C^2O^4(NH^4)^2.2\ OH^2$	3100		
$+C^2O^4Cd.6\ C^2O^4(NH^4)^2.9\ OH^2$	2970	2840	
		(F)	
		2715	
		(f)	
$+C^2O^4Fe.C^2O^4(NH^4)^2.x\ OH^2$	4300		

La formation de complexes peut aussi expliquer le comportement différent du nitrate céreux à 6 OH_2 et de l'oxalate céreux à 9 OH_2 par rapport aux autres nitrates et autres oxalates de terres rares, cristallisant avec le même nombre de molécules d'eau. Ces molécules doivent être plus intimement liées avec le cérium et forment sans doute une hydrine du type $[Ce(OH_2)_6](NO_3)_3$ dans laquelle le cation complexe

a une action polarisante ou déformante beaucoup plus marquée que dans les autres nitrates.

Nous devons rapporter ici les résultats des recherches effectuées par M^{me} GUILMART et M. GALLAIS sur l'absorption ultraviolette par réflexion de quelques composés chimiques solides à l'état pulvérulent.

M^{me} GUILMART (1) a observé, pour les deux isomères des oximes solides, des absorptions différentes qui seraient dues à un changement de valeur des angles valentiels du groupement fonctionnel ; le couplage entre le noyau aromatique et ce groupement étant très important dans une des formes et nul dans l'autre.

D'autre part, l'étude de l'absorption ultraviolette de quelques amides et de quelques acides organiques a permis au même auteur (2) de confirmer l'hypothèse de M^{me} RAMART-LUCAS sur l'enroulement des molécules pour des termes élevés d'une série homologue.

M. GALLAIS (3), de son côté, a observé des différences d'absorption ultraviolette entre les cyanures métalliques : les cyanures, qui, comme le cyanure de potassium, conduisent aux nitriles par action d'un iodure alcoolique, se révèlent en effet particulièrement transparents pour des longueurs d'ondes plus grandes que 2500 Å, alors que les cyanures, du type cyanure d'argent, conduisant aux carbylamines, par action d'une iodure alcoolique, présentent des bandes d'absorption intenses pour des longueurs d'ondes ultraviolettes plus grandes que 2500 Å.

Existe-t-il une relation entre les différences spectrales et les différences d'activité chimique de ces deux types de cyanures ?

En résumé, les spectres d'absorption par réflexion, dans le visible et l'ultraviolet, permettent de se rendre compte, dans une certaine mesure, du degré de combinaison complexe

(1) GUILMART, *C. R.*, 208, 1939, p. 574.

(2) GUILMART, *Bull. Soc. Chim.*, 5, 1938, p. 1209.

(3) GALLAIS, *Comptes Rendus Acad. Sc.*, 214, 1942, p. 552.

dans laquelle sont entrés les atomes d'un composé chimique solide.

Ils peuvent présenter, en outre, un grand intérêt pour avoir des indications sur la position et l'influence mutuelle des atomes dans l'édifice cristallin d'une substance, surtout lors que la distinction des bandes d'absorption est relativement aisée (cas des bandes possédant au moins un maximum ou un minimum d'absorption ou une limite d'absorption continue nets).

Mais il ne faut pas oublier que les bandes observées, et qui sont caractéristiques des vibrations électroniques d'atomes ou de groupements d'atomes, peuvent subir, en intensité et en position, des variations importantes dues aux atomes ou groupements d'atomes voisins (groupements basiques ou acides pour les sels, par exemple ; molécules d'eau d'hydratation, etc...) et qu'il est difficile d'assigner, dans le cas d'un composé un peu compliqué, à tels atomes bien définis l'influence polarisante prépondérante.

Par contre, dans l'infra-rouge, tous ces facteurs agissent relativement bien moins que dans l'ultraviolet et les bandes de vibration atomique sont plus nombreuses et leur interprétation plus aisée, tout au moins pour des composés simples pour lesquels le nombre des atomes vibrateurs est relativement restreint (cas des oxalates, par exemple). Dans ces cas, en effet, le calcul des différents modes de vibration entre atomes est relativement facile.

Nous donnerons comme exemple les bandes caractéristiques des sulfates étudiées par RUBENS et celles des oxalates observées par LECOMTE et ses collaborateurs.

Tous les sulfates, simples et doubles, présentent deux maxima de réflexion pure sélective vers 9 et 16 μ .

D'après les résultats obtenus par DOUVILLÉ, DUVAL et LECOMTE (*Comptes Rendus*, 212, 1941, p. 389), tous les oxalates simples de métaux, allant des plus légers, comme le lithium, jusqu'au plus lourds, comme l'uranium, possèdent trois fortes bandes d'absorption par transmission dans l'infra-rouge, dont

les maxima se trouvent respectivement entre $6,6 \mu$ et $6,2 \mu$; $8,3 \mu$ et $7,7 \mu$; $13,3$ et $12,5 \mu$.

Les oxalates complexes présentent en outre un maximum vers 11μ .

Les spectres de réflexion et d'absorption dans l'infra-rouge constituent donc un moyen d'investigation de substances solides qui peut être appelé à un grand développement, surtout dans les études de constitution de composés chimiques, pour lesquels les spectres d'absorption par réflexion dans le visible et l'ultraviolet devront aussi apporter leur utile contribution.

En conclusion, toutes les variations observées dans la position et la forme des bandes électroniques d'absorption visibles et ultraviolettes de substances solides dépendent de la nature et de la position relative des atomes entre eux et plus particulièrement, dans le cas des sels solides, de la structure de l'anion et de celle du cation.

Les spectres d'absorption visibles et ultraviolets par réflexion de substances solides peuvent donc être d'un grand intérêt pour l'étude de la constitution de composés chimiques, principalement de substances complexes. Ils apportent des indications de valeur qui peuvent être utilisées conjointement avec les résultats obtenus par les spectres de vibration et de rotation infra-rouges et les spectres de diffraction de rayons X et d'électrons.

ORIGINE DES DIFFÉRENTS NITRATES ET OXALATES EXAMINÉS.

Les nitrates dont les noms suivent provenaient de produits purs du commerce vendus avec leur fiche d'analyse ou de produits commerciaux purs que nous avons analysés nous-mêmes : nitrates alcalins et alcalino-terreux, nitrates d'ammonium, de magnésium, de zinc, de cadmium, de plomb, de manganèse, de nickel, de cobalt, d'aluminium, d'argent, de thallium, de mercure monovalent et bivalent, de cuivre et de fer.

Les nitrates de terres rares, de bismuth, de thorium, pro-

venaient de la collection de produits purs de M. le Professeur Georges URBAIN.

Les sels doubles et sels mixtes ont été obtenus d'après les données trouvées dans la littérature. Nous en donnons ci-dessous les références :

$(\text{NO}_3\text{K}.\text{NO}_3\text{Ag})$ (sel double)

obtenu par fusion de $\text{NO}_3\text{K} + \text{NO}_3\text{Ag}$ ou par cristallisation d'une solution aqueuse de ce même mélange :

DITTE, *Ann. Chim. Phys.* (6), 8, 1886, p. 418.

RETGERS, *Z. phys. Chem.*, 4, 1889, p. 608.

USSOW, *Z. anorg. Chem.*, 38, 1904, p. 423.

$(\text{NO}_3\text{Na}.\text{NO}_3\text{Ag})$ (sel mixte)

obtenu par fusion de $\text{NO}_3\text{Na} + \text{NO}_3\text{Ag}$ ou par cristallisation d'une solution aqueuse de ce même mélange :

HISSINK, *Z. phys. Chem.*, 32, 1900, p. 537 ; DITTE, *loc. cit.*

$(\text{NO}_3)_3\text{Ce}.\text{2 NO}_3\text{Na}.\text{0 OH}_2$ (sel double)

$(\text{NO}_3)_3\text{Ce}.\text{2 NO}_3\text{K}.\text{2 0 OH}_2$ (sel double)

$(\text{NO}_3)_3\text{Ce}.\text{2 NO}_3\text{NH}_4.\text{4 0 OH}_2$ (sel double)

obtenus par cristallisation de solutions aqueuses des deux sels considérés, dans les proportions indiquées par la formule.

LANGE, *J. prakt. Chem.*, 82, 1861, p. 129.

JANTSCH et WIGDOROFF, *Z. anorg. Chem.*, 69, 1911, p. 622.

WOLFF, *Id.*, 45, 1905, p. 89 ; FOCK, *Z. Kryst.*, 22, 1894, p. 34.

$(\text{2 (NO}_3)_3\text{Ce}.\text{3 (NO}_3)_2\text{Mg}.\text{24 0 OH}_2)$ (sel double)

$(\text{2 (NO}_3)_3\text{Ce}.\text{3 (NO}_3)_2\text{Zn}.\text{24 0 OH}_2)$ (sel double)

obtenus par cristallisation de solutions aqueuses concentrées des deux sels considérés, dans les proportions indiquées par la formule.

HOLZMANN, *J. prakt. Chem.*, 75, 1858, p. 321 ; 84, 1861, p. 76.

LANGE, *loc. cit.*, *Zschiesche. J. prakt. Chem.*, 107, 1869, p. 65;

JANTSCH, *Z. anorg. Chem.*, 17, 1898, p. 310 ; 18, 1898, p. 352; 76, 1912, 352.

WEDWKING, *Ber.*, 54, 1921, p. 257.

L'acide oxalique et les oxalates alcalins, ainsi que l'oxalate de magnésium, provenaient de produits purs commerciaux que nous avons fait recristalliser.

Les autres oxalates simples et doubles ont été obtenus d'après les indications données dans la littérature, principalement dans le dictionnaire de Chimie de Wurtz.

CHAPITRE IV

Spectres d'absorption par réflexion de produits fraîchement précipités.

Les précipités, principalement ceux d'hydroxydes, doivent être étudiés tout de suite après leur préparation, si l'on ne veut pas que des déshydratations, des carbonatations ou des oxydations se produisent à l'air. Aussi, pour obtenir les spectres d'absorption par réflexion de produits fraîchement précipités, nous avons employé un tube possédant à son extrémité inférieure une fenêtre latérale constituée par une lame mince à faces parallèles en quartz (voir fig. 14). Le précipité s'accumule au fond du tube et se trouve illuminé par un faisceau de rayons ultraviolets. L'inclinaison de la lame est telle que seule, la lumière diffusée par le précipité, est analysée par le spectrographe.

Le spectre d'absorption propre de l'eau-mère n'influe que si celle-ci est très absorbante et si la substance ne s'accumule pas en masse au fond du tube. Il est toujours indiqué de prendre le spectre d'absorption, par transmission, de l'eau-mère, sous une épaisseur de 2 mm.

Nous avons examiné plusieurs précipités d'hydroxydes par cette méthode et suivi plus particulièrement la déshydratation de l'hydroxyde stannique au sein de l'eau.

La précipitation du sulfure de zinc a également été étudiée.

Les exemples qui vont suivre montreront l'intérêt de ce moyen d'investigation pour suivre le processus d'une précipitation et déceler la formation de composés intermédiaires à vie brève.

**Précipitation de l'hydroxyde stannique ou acide α -stannique
étudiée par les spectres d'absorption par réflexion
dans l'ultraviolet.**

Le chlorure stannique, Cl_4Sn , en solution aqueuse, additionné d'ammoniaque, précipite un gel blanc présentant un spectre dont la limite de la bande continue d'absorption est

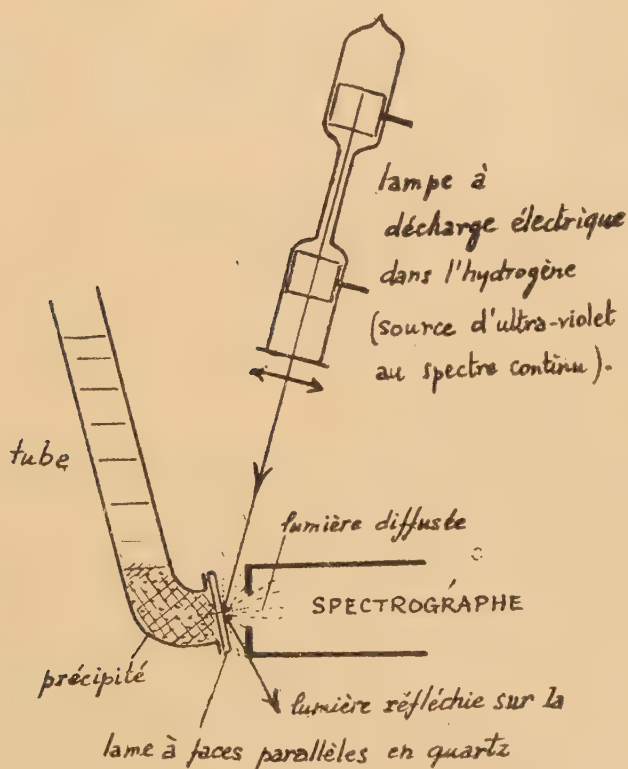


FIG. 14.

à 2900 Å ; cette bande subsiste encore 4 heures après la précipitation. Au bout de 5 heures, la limite de la bande continue est reculée à 3320 Å. Celle-ci correspond à la bande de l'oxyde stannique, O_2Sn anhydre. La plus grande partie du produit précipité se trouverait donc, 5 heures après sa préparation,

sous forme d'oxyde stannique anhydre et d'eau libre, ce qui est en accord avec les résultats obtenus au moyen des spectres de diffraction des rayons X (1), des spectres d'interférence (2) et des mesures de susceptibilité magnétique (3).

Rappelons que l'eau et l'ammoniaque n'absorbent pas sélectivement l'ultraviolet considéré (4000 à 2400 Å).

Comme la précipitation a été complète, nous n'avons eu à tenir compte, dans les eaux-mères, que de l'absorption ultraviolette du chlorure d'ammonium formé et non de celle du chlorure stannique. Or le chlorure d'ammonium, en solution aqueuse, ne présente pas de bandes d'absorption entre 4000 et 2400 Å.

Précipitation du sulfure de zinc étudiée par les spectres d'absorption par réflexion dans l'ultraviolet.

Le sulfure de zinc a été précipité par l'hydrogène sulfuré dans une solution d'acétate de zinc à 10 % de $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn}$ 2OH_2 . Les spectres ont été pris 1 minute, 4 minutes puis 15 minutes après la précipitation.

De l'examen des courbes microphotométriques correspondantes, il résulte que le déplacement non continu de la limite de l'absorption ultraviolette de (1) à (3) serait dû à l'existence de deux composés différents ou de deux formes différentes du même sulfure de zinc. GLIXELLI a choisi cette dernière hypothèse avec ses sulfures $\text{SZn } \alpha$ et $\text{SZn } \beta$. On peut aussi supposer, comme pour le cas de l'hydroxyde stannique, que la bande d'absorption continue, dont la limite est à 3000 Å, correspond à un hydrate de sulfure de zinc. Après quelques minutes d'existence, ce dernier se déshydraterait, le spectre correspondant alors à celui de la blende.

Indiquons que l'état colloïdal du sulfure fraîchement pré-

(1) YAMADA, *J. Chem. Soc. Japan*, 44, 1923, p. 210; POSNJAK, *J. Phys. Chem.*, 30, 1926, p. 1073; FORSTER, *Phys. Zeit.*, 28, 1927, p. 151.

(2) GUTBIER, *Ber. d. Chem. Ges.*, 59, 1926, p. 1232.

(3) PASCAL, *Comptes Rendus*, 175, 1922, p. 1063.

écipité pourrait aussi expliquer la différence observée entre les spectres. Dans le visible, certains sols présentent en effet des variations de couleur dépendant de la grosseur des micelles colloïdales. Ce phénomène ne semble pas se produire dans l'ultraviolet.

En utilisant la méthode du tube à fenêtre de quartz, nous avons, en effet, obtenu le spectre d'absorption par réflexion

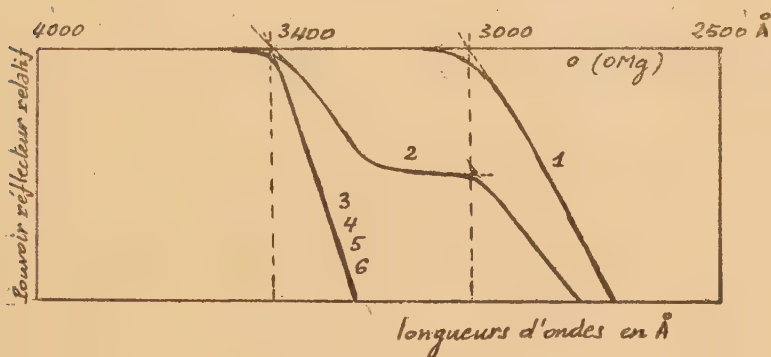


FIG. 15.

Courbe (0) : acétate de zinc solide $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

» OMg (étalon de pouvoir réflecteur).

Courbe (1) : sulfure de zinc précipité par SH_2 dans une solution d'acétate de zinc (10 %). 1 min. après précipitation

Courbe (2) : idem 4 » »

Courbe (3) : idem 15 » »

Courbe (4) : Sulfure de zinc lavé et séché à l'air.

Courbe (5) : blende (SZn cubique).

Courbe (6) : sulfure de zinc colloïdal et gel de sulfure de zinc.

d'un sol ou d'un gel de sulfure de zinc préparés par nous-mêmes (1). La limite de la bande continue observée est, à la précision près de la lecture des caractéristiques des spectres

(1) A partir du sulfate de zinc ammoniacal en solution aqueuse contenant 10 % de $\text{SO}_4\text{Zn} \cdot 7 \text{OH}_2$. Le sulfure y est précipité par SH_2 , lavé, remis en suspension dans l'eau et celle-ci est saturée d'hydrogène sulfuré.

d'absorption par réflexion ($\pm 50 \text{ \AA}$), identique à celle de la blende.

Notons, d'autre part, que les spectres de réflexion de solutions colloïdales d'argent présentent, dans l'ultraviolet, le même minimum ($3200 \text{ \AA}$) de pouvoir réflecteur que l'argent métallique. Ces constatations semblent indiquer que le sulfure de zinc, d'une part, et l'argent, de l'autre, se trouvent en solution colloïdale sous la forme de particules cristallines, ces particules ne se trouvant pas en combinaison complexe caractérisée avec les molécules d'eau, puisqu'il n'y a pas de changement dans le spectre d'absorption par réflexion par rapport à celui des produits non hydratés.

CHAPITRE V

Etude comparée de la couleur visible et ultraviolette des oxydes minéraux et de leurs hydroxydes et hydrates.

Quelques auteurs, notamment G. URBAIN et SÉNÉCHAL dans leur *Introduction à la Chimie des Complexes* (1), LEY (2) et DATTA (3), ont observé que, sous l'influence de l'eau d'hydratation ou de l'eau de constitution, les bandes visibles et ultraviolettes d'absorption de sels minéraux, à l'état solide, se trouvent déplacées vers les petites longueurs d'ondes.

Nous avons montré que ce déplacement peut aussi avoir lieu vers les grandes longueurs d'ondes ; ce qui est le cas pour les nitrates et les oxalates hydratés. Néanmoins, pour les composés que forment avec l'eau les oxydes minéraux, le déplacement vers les petites longueurs d'ondes semble être un phénomène général.

Nous n'avons trouvé qu'une exception, c'est le dihydrate jaune de l'anhydride molybdique, $O_3Mo \cdot 2 OH_2$, qui absorbe tout l'ultraviolet et une partie du violet, alors que O_3Mo présente une limite d'absorption continue à 4050 Å et que l'hydrate blanc, $O_3Mo \cdot OH_2$, possède, suivant la règle générale, une limite d'absorption déplacée vers les petites longueurs d'ondes (3675 Å).

Nous donnons ci-dessous la liste des oxydes et de leurs hydroxydes ou hydrates que nous avons étudiés, avec les

(1) Paris, 1913.

(2) *Z. anorg. allgem. Chem.*, 173, 1928, p. 287.

(3) *Phil. Mag.*, 20, 1935, p. 1121.

valeurs en angstroms correspondant aux limites des bandes continues d'absorption qui leur sont propres.

O_2Na_2	Blanc jaunâtre 4000 Å	$O_2Na_2 \cdot 2 OH_2$	blanc 3500 Å
		$O_2Na_2 \cdot 8 OH_2$	blanc 3550 Å
OCu	noir, absorbe tout l'ultraviolet	$(OH)_2 Co$	rose 2950 Å
ONi	Vert noir, absorbe tout l'ultraviolet	$(OH)_2 Ni$	vert pomme 2600 Å
OCu	noir, absorbe tout l'ultraviolet	$(OH)_2 Cu$	bleu 3950 Å
OCd	brun, absorbe tout l'ultraviolet	$(OH)_2 Cd$	blanc 2980 Å
OZn	blanc 3825 Å	$(OH)_2 Zn$	blanc au delà de 2500 Å
O_3Nd_2	bleu gris 2925 Å	$(OH)_3 Nd$	mauve au delà de 2500 Å
Bandes fines de Nd : 3650 et 3575 Å		Bandes fines de Nd : 3575 et 3500 Å	
O_3Sm_2	jaune pâle 2620 Å	$(OH)_3 Sm$	blanc jaunâtre au delà de 2500 Å
Bandes fines de Sm 4075, 3780, 3650, 3460 Å		Bandes fines de Sm. 4040, 3760, 3620, 3450 Å	
OPb	jaune, absorbe tout l'ultraviolet	$2 Opb. (CH)_2 Pb$	blanc 3450 Å
O_3Bi_2	jaune 4360 Å	$(OH)_3 Bi$	blanc 3900 Å
O_3B_2	blanc 2500 Å	BO_3H_3	blanc au delà de 2400 Å
O_2Ti	rutile, blanc 3970 Å	$(O_2Ti OH_2)$	acide « métatitanique ». blanc obtenu par ac- tion de l'eau à 15° ou à l'ébullition sur Cl_4Ti présente le spectre du rutile.
		$(O_2Ti OH_2)$	acide « orthotitanique » blanc, obtenu par ac- tion d'un alcali sur Cl_4Ti en solution a- queuse donne par con-

O_2Sn blanc (Acide α -stannique)
3320 Å

(Acide β -stannique)

O_3Sb_2 blanc (valentinite) $O^3Sb^2n OH^2$

O_3Sb_2 blanc (sénarmonite)
3000 Å

tre un spectre différent de ceux des oxydes, limite 3500 Å. blanc, préparé à partir de Cl_4Sn , en solution aqueuse additionnée d'ammoniaque, fraîchement précipité, ou après 4 heures ; 2900 Å.

après 5 heures ; 3320 Å soit la limite correspondante à O_2Sn .

blanc ; préparé par action de l'acide nitrique concentré et chaud sur l'étain.

3320 Å, soit la limite correspondant à O_2Sn blanc, obtenu par action de ClH ou CO_3Na_2 ou $OH NH_4$ sur une solution double de tartrate double d'antimoine et de potassium.

3000 Å, soit la limite de bande correspondant à la sénarmonite.

Des études ultérieures devront nous permettre de différencier l'eau d'hydratation de l'eau de constitution suivant l'importance du déplacement des bandes d'absorption. Jusqu'ici, les résultats obtenus nous permettent de différencier les cas où il y a combinaison simple ou complexe entre les molécules d'eau et les autres atomes ou groupes d'atomes de ceux où il y a simplement mélange entre l'eau et la substance solide considérée.

Les spectres d'absorption dans le très proche infra-rouge (1 à 3 μ) nous indiquent, eux, si la molécule d'eau est restée intacte ou non, c'est-à-dire si l'on se trouve en présence d'un hydrate vrai ou d'un hydroxyde, les bandes caractéristiques

de l'eau ne s'observent en effet plus pour ce dernier (Coblentz 1906. Voir SCHAFER et MATOSSI, *Das ultrarote Spektrum*. Julius Springer. Verlag 1930).

D'autre part, les bandes d'absorption infra-rouges dépendant des vibrations des molécules d'eau de cristallisation d'un sel, comme le sulfate cuivrique, peuvent s'observer au moyen des spectres d'absorption par transmission de poudres (LECOMTE et FREYMAN, *Comptes rendus Acad. Sci.*, 1939, 208, p. 1401).

Origine des oxydes minéraux et de leurs hydroxydes et hydrates.

Le peroxyde de sodium, O_2Na_2 , a été préparé par action de l'oxygène pur et sec sur le sodium, d'après la méthode de Jaubert (*Comptes rendus*, 132, 1901, p. 35). Il se présente sous la forme d'une poudre jaune clair.

Son hydrate $O_2Na_2 \cdot 8 OH_2$, a été obtenu soit par hydratation du peroxyde à l'air humide sans gaz carbonique, soit par refroidissement de sa solution dans l'eau. L'hydrate à $2 OH_2$ a été préparé par déshydratation du premier hydrate dans le vide en présence d'acide sulfurique. L'analyse de ces corps a été faite et les résultats obtenus correspondent aux formules données.

Les deux hydrates sont blancs.

L'oxyde de cobalt, CoO , a été préparé par calcination du nitrate de cobalt. Il se présente sous la forme d'une poudre noire.

L'hydroxyde cobalteux $(HO)_2Co$, rose clair, a été précipité en versant une liqueur concentrée d'hydroxyde de potassium (à 8 %) dans une solution de nitrate cobalteux à 10 %. L'eau distillée employée a été privée d'oxygène par ébullition prolongée dans un ballon à col étroit ; on a évité ainsi l'oxydation de l'hydroxyde cobalteux et, d'autre part, son spectre d'absorption par réflexion a été étudié, dans le tube même où il a été préparé.

L'oxyde d'antimoine, (O_3Sb_2), se présente sous deux formes cristallines ; la valentinite orthorhombique et la sénarmontite cubique.

La première a été obtenue par oxydation à l'air sec de l'antimoine métallique pur dans un tube de porcelaine. Elle se présente sous la forme de très belles aiguilles de quelques dixièmes de millimètre de long.

La forme cubique a été préparée par décomposition d'une solution d'émétique, ou tartrate double de potassium et d'antimoine, par les alcalis sans excès. La poudre blanche ainsi obtenue présente le même spectre de diffraction de rayons X qu'une sénarmontite blanche naturelle.

Les oxydes de néodyme et de samarium, O_3Nd_2 et O_3Sm_2 ont été préparés par calcination des oxalates purs correspondants.

Les hydroxydes de néodyme et de samarium $(\text{HO})_3\text{Nd}$ et $(\text{HO})_3\text{Sm}$ ont été précipités de solutions des nitrates correspondants par la soude.

L'oxyde de plomb OPb , a été obtenu par décomposition à 400° dans le vide de l'azotate de plomb pur.

Le composé $2\text{OPb}(\text{HO})_2\text{Pb}$ (1) a été précipité par la soude dans une solution d'acétate de plomb pur. Le carbonate de sodium pouvant être contenu dans la liqueur de soude a été précipité avant emploi par un peu d'acétate de plomb et laissé au repos pendant plusieurs jours.

L'oxyde de zinc, OZn , a été obtenu soit par calcination de ses sels, soit par combustion du métal.

L'hydroxyde de zinc $(\text{HO})_2\text{Zn}$, a été précipité par la soude de ses solutions salines comme celles de sulfate, de nitrate, et étudié dans le tube même où il a été préparé.

L'oxyde de nickel, ONi , a été obtenu par calcination à l'air de l'hydroxyde $(\text{HO})_2\text{Ni}$ ou du nitrate $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$.

L'hydroxyde de nickel $(\text{HO})_2\text{Ni}$, m'a été obligeamment prêté par M. BINDER. Il avait été préparé par la méthode de

(1) D'après JACKSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 36, 1914, p. 2347.

Péligot (*Comptes rendus*, 53, 1861, p. 209) : une solution de sulfate de nickel est additionnée d'une quantité d'ammoniaque juste suffisante pour dissoudre le précipité formé primitivement. L'hydroxyde de nickel est ensuite reprécipité par la soude dans cette dernière liqueur refroidie par la glace et lavé jusqu'à disparition de l'ion sulfurique dans les eaux de lavage ; il est enfin séché sous vide.

L'oxyde de cuivre, OCu , a été obtenu par calcination à 350° de l'hydroxyde $(\text{HO})_2\text{Cu}$ ou du nitrate $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$.

L'hydroxyde de cuivre $(\text{HO})_2\text{Cu}$ a été préparé comme l'hydroxyde de nickel.

L'oxyde de cadmium, OCd , provient de l'oxydation du métal ou de la calcination du nitrate.

L'hydroxyde de cadmium, $(\text{HO})_2\text{Cd}$, a été précipité par la soude dans des solutions de chlorure ou de nitrate de cadmium.

L'anhydride borique O_3B_2 provient de la maison Merck ainsi que l'acide borique BO_3H_3 .

L'oxyde de titane : O_2Ti . Ses deux variétés quadratiques, rutile et anatase, m'avaient été obligeamment prêtées par M. le Professeur Georges Urbain ; elles provenaient d'une synthèse minérologique faite d'après la méthode de Hautefeuille (*Ann. Chim. Phys.*, 1865 (4), 4, p. 129) qui consiste à décomposer le titanate de calcium, TiO_3Ca , par un courant de gaz chlorhydrique sec ; la forme rutile s'obtient à 1200° et l'anatase à 700° .

Les spectres de diffraction de rayons X correspondent bien à ces variétés.

CHAPITRE VI

Relations entre les propriétés physiques et chimiques et l'absorption ultraviolette de substances polymorphes.

On sait qu'une même substance chimique solide peut présenter des couleurs visibles différentes suivant l'arrangement de ses atomes ou, ce qui revient au même, suivant sa forme cristalline (1). Nous donnerons comme exemples classiques le phosphore rouge et le phosphore blanc, le picrate de thorium jaune et sa variété rouge.

De même, l'étude des spectres d'absorption par réflexion, dans l'ultraviolet, nous a montré qu'un composé chimique solide présentait un spectre différent suivant sa variété cristalline. Afin de préciser l'allure de ce phénomène, nous avons donc choisi des substances polymorphes dont les variétés étaient bien définies et avons cherché à voir si leur pouvoir absorbant, en fonction de la longueur d'onde, pouvait être relié à leurs autres propriétés physiques et chimiques.

Nos expériences ont porté sur un nombre relativement restreint de cas (voir page 90 et suivantes) ; néanmoins, elles nous permettent d'énoncer les résultats suivants.

Il ne semble pas y avoir de relation simple entre les varia-

(1) Indiquons ici que les variations du coefficient d'absorption visible et ultraviolette d'un cristal en fonction de la longueur d'onde sont différentes suivant l'axe cristallin étudié. Le phénomène ne se distingue pas sur les spectres d'absorption par réflexion de poudres, puisque les particules cristallines se trouvent dans toutes les positions possibles.

tions du pouvoir absorbant, dans l'ultra-violet, et la densité de substance polymorphes. On observe néanmoins que la forme cristalline, dont l'absorption ultraviolette s'étend avec une plus grande intensité vers les grandes longueurs d'ondes, est généralement la moins dense ; c'est le cas de l'anthracène par rapport au dianthracène ; de l'acétaldéhyde liquide par rapport à son trimère liquide, la paraldéhyde ; c'est le cas encore de l'oxyde de bismuth orthorhombique comparé à sa forme cubique et de l'anhydride arsénieux vitreux par rapport à la variété cubique. L'oxyde d'antimoine trivalent, ainsi que l'oxyde de titane O_2Ti , sous leurs deux variétés, font exception.

Il ne semble pas y avoir non plus de relation simple entre l'absorption ultraviolette de substances polymorphes et les énergies calorifiques mises en jeu lors de l'édification de leur structure atomique.

Quant aux relations entre l'absorption ultraviolette de ces mêmes substances, leur solubilité dans les solvants ordinaires et leurs propriétés chimiques, il paraît ressortir des résultats obtenus, que la variété dont l'absorption ultraviolette s'étend le plus vers les grandes longueurs d'ondes soit la plus active chimiquement et la plus soluble. Il faut voir cette relation entre la solubilité, l'activité chimique et l'absorption ultraviolette, dans le fait que ces trois phénomènes dépendent de l'état énergétique des électrons périphériques, celui-ci étant lié à la position relative des atomes entre eux dans la molécule.

A) Anthracène $C_{14}H_{10}$ monoclinique : P. F. 216° ; densité $1,2_{20}^\circ$.

D) Dianthracène ou para anthracène $(C_{14}H_{10})_2$, monoclinique ; densité $1,3_{20}^\circ$ se sublime vers 330° .

Limite, en angstroms, du côté des grandes longueurs d'ondes, de l'absorption continue ultraviolette

A - 4000 Å D - 2980 Å

Solubilité : A) 1,8 g. par 100 cc. de solution dans le benzène 25°.

B) 0,1 g. par 100 cc. de solution dans le benzène à 25°.

Activité chimique : le dianthracène, à l'encontre de l'anthracène, n'est pas attaqué par le brome, ni par l'acide nitrique (*Chemisches Centralblatt.*, 1905, II, p. 1635); il se différencie aussi de l'anthracène, par le fait qu'il ne donne pas de picrate rouge d'anthracène, par action, à froid, de l'acide picrique sur une solution benzénique de même concentration que celle de l'anthracène (0,1 g. par 100 cc. de solution).

Acétaldéhyde : C_2H_4O ; P. F. 123° ; P. E. 21° ; liquide, densité : 0,78₂₂°.

Paraldéhyde (C_2H_4O)₃ ; P. F. 10°, 5 ; P. E. 124° ; liquide densité : 0,99₂₂°.

Métaldéhyde (C_2H_4O)_n se sublime vers 112° ; quadratique, densité : 1,1₂₂°.

L'acétaldéhyde présente une large bande d'absorption dans l'ultraviolet, avec un maximum d'absorption pour 2800 Å.

La paraldéhyde possède une bande continue dont la limite, du côté des grandes longueurs d'ondes, est 2500 Å.

La métaldéhyde possède sa bande d'absorption caractéristique au delà de 2400 Å.

Solubilité :

L'acétaldéhyde est soluble dans l'eau, l'alcool éthylique, l'éther en toutes proportions.

La paraldéhyde présente les solubilités suivantes : dans l'alcool éthylique : 20,5 g. par 100 cc. de solution à 25° ; dans l'éther, 3,8 g. par 100 cc. de solution à 25°.

La métaldéhyde est insoluble dans l'eau ; sa solubilité dans l'alcool éthylique est de : 4,8 g. par 100 cc. de solution à 70°, dans l'éther de 0,5 g. par 100 cc. de solution à 35°.

Activité chimique : On sait que l'acétaldéhyde présente toutes les réactions d'une aldéhyde, à l'encontre de ses polymères : elle réduit par exemple le nitrate d'argent ammoniacal et forme avec une solution saturée de bisulfite de sodium une combinaison bisulfite solide.

Chaleur de transformation (obtenue à partir des capacités calorifiques).

Paraldéhyde $\rightarrow$ acétaldéhyde + 24.095 calories par molécule (*Leb. et Coopér. Troc. Tran Nova Scotia, Inst. Sci.*, 1926, 17, p. 82).

Trioxyde d'antimoine O_3Sb_2 .

Orthorhombique (Valentinite) : densité : 5,7_{20°} cubique : (Sénarmontite) : densité : 5,2_{20°}.

Limite, en angstroms, du côté des grandes longueurs d'ondes, de l'absorption continue ultraviolette :

Forme orthorhombique : 3725 Å forme cubique : 3000 Å.

Solubilité : les deux formes sont insolubles dans l'eau.

Activité chimique : le trioxyde d'antimoine orthorhombique se colore instantanément en rouge foncé sous l'action du sulfure d'ammonium ; par contre, la forme cubique, dans un état de division identique, jaunit très légèrement et très lentement sous la même action (1).

Chaleur de transformation (d'après GUNTZ, *Comptes rendus*, 98, 1884, p. 303).

O_3Sb_2 cubique $\rightarrow$ O_3Sb_2 orthorhombique + 1200 calories

Anhydride arsénieux O_3As_2

vitreux : densité : 3,75_{20°},

cubique : densité : 3,86_{20°}.

(1) Des différences d'activité chimique entre les deux formes cristallines de O_3Sb_2 ont été aussi observées par TERREIL, *Ann. Chim. Phys.* (4), 7, 1866, p. 350 et CAGLIOTTI et MILAZZO, *Ricerca Scientifica*, II, 1938.

Limite, en angstroms, du côté des grandes longueurs d'ondes de l'absorption continue ultraviolette :

forme vitreuse : 2870 Å forme cubique : 2600 Å.

Solubilité :

forme vitreuse : 3,7 g. par 100 cc. de solution dans l'eau à 20° ;

forme cubique : 1,7 g. par 100 cc. de solution dans l'eau à 20°.

Activité chimique :

Les solutions aqueuses des deux formes ont les mêmes propriétés ; par évaporation, elles déposent toutes deux des cristaux du système cubique sous la forme d'octaèdres ne présentant pas le phénomène de la biréfringence au microscope polarisant.

Pénétration de vapeurs d'iode : à l'encontre de la forme cubique, la forme vitreuse se colore en marron sous l'action, à froid, des vapeurs d'iode. Il y aurait pénétration de ces vapeurs entre les molécules d'anhydride arsénieux.

Chaleur de transformation :

O_3As_2 vitreux $\rightarrow$ O_3As_2 cubique + 2700 calories (FAVRE, *J. Pharm. Ch.* (3), 24, 1853, p. 241) + 2400 cal. (BERTHELOT), *Thermochimie*, 1897).

La forme la plus absorbante se transforme en la forme la moins absorbante avec dégagement de chaleur, à l'inverse de ce qui a lieu pour les variétés du sesquioxyde d'antimoine de la paraldéhyde et de l'acétaldéhyde.

Trioxyde de bismuth : O_3Bi_2

orthorhombique : densité : 8,4_{20°},

cubique : densité : 8,8_{20°}.

Limite, en angstroms, du côté des grandes longueurs d'ondes, de l'absorption continue ultraviolette :

forme orthorhombique : 4360 Å forme cubique : 3870 Å.

Solubilité : les deux formes sont insolubles dans l'eau.

Activité chimique : aucune différence entre les deux variétés par action des sulfures alcalins.

Stabilité : en fonction de la température :

forme orthorhombique : stable à une température $< 704^{\circ}$,

forme cubique : stable à une température $> 704^{\circ}$.

Oxyde de titane : O_2Ti .

quadratique (Rutile) : densité, $4,2_{20^{\circ}}$,

quadratique (Anatase) : densité, $3,9_{20^{\circ}}$.

Limite, en angstroms, du côté des grandes longueurs d'ondes de l'absorption continue ultraviolette :

rutile : $3970 \text{ \AA}$ anatase, $3770 \text{ \AA}$.

Solubilité : les deux variétés sont insolubles dans l'eau.

Activité chimique : l'action de l'acide sulfurique (à 50 %) puis celle de l'eau oxygénée ne donnent pas de différence dans la teinte jaune, observée pour le rutile et l'anatase.

Etat et origine des substances polymorphes étudiées.

Les substances polymorphes ont été étudiées sous la forme de poudres de grosseur identique, donc dans un état comparable, aussi bien pour les mesures d'absorption par réflexion que pour celles de solubilité et d'activité chimique.

L'*anthracène* $C_{14}H_{10}$ a été obtenu par cristallisation de l'anthracène pur du commerce dans le benzène ; p. f. 216° .

Le *dianthrène* $(C_{14}H_{10})_2$ a été préparé par précipitation dans des solutions benzéniques ou xyléniques d'anthracène au moyen des rayons ultraviolets d'une lampe à vapeur de mercure. Il se sublime vers 330° . L'analyse élémentaire en a été faite. Son spectre de diffraction de rayons X est différent de celui de l'anthracène.

L'*acétaldéhyde* $CH_3CH=O$, liquide fumant à l'air et inflammable, a été obtenu à partir de 250 cc de paralaldéhyde du

commerce additionnés de VI gouttes d'acide sulfurique concentré et portés à une température de 90° dans un ballon avec réfrigérant à reflux. Le produit obtenu a été distillé et l'acétaldéhyde passant à 21° recueillie.

La paralaldéhyde (C_2H_4O)₃ a été préparée par distillation du produit commercial ; p. é. 124°.

La métaldéhyde (C_2H_4O)₁ a été précipitée par addition de III gouttes d'acide chlorhydrique concentré à 150 cc. d'acétaldéhyde fraîchement distillée et maintenue à une température 0° par un mélange réfrigérant chlorure de sodium-glacé. Le produit blanc obtenu a été essoré, lavé soigneusement à l'eau distillée pour enlever toute trace d'acétaldéhyde, puis séché et enfin sublimé vers 115°.

L'anhydride arsénieux a été préparé par grillage à l'air d'arsenic sublimé. La variété vitreuse a été obtenue par fusion et refroidissement rapide de l'anhydride.

La variété cubique a été obtenue par sublimation de l'anhydride dans un tube de verre. Celle-ci se présente sous la forme de très beaux octaèdres.

L'oxyde d'antimoine, O_3Sb_2 , se présente sous deux formes cristallines la valentinite orthorhombique (ou prismatique) et la sénarmontite cubique (ou octaédrique).

La première a été obtenue par oxydation à l'air sec de l'antimoine métallique dans un tube de porcelaine. Elle se présente sous la forme de petites aiguilles incolores.

La forme cubique a été préparée par décomposition d'une solution d'émétique, ou tartrate double d'antimoine et de potassium, par les alcalis sans excès. La poudre blanche ainsi obtenue présente le même spectre de diffraction de rayons X qu'une sénarmontite blanche naturelle. Les spectres d'absorption par réflexion dans l'ultraviolet sont aussi identiques.

Oxyde de bismuth : O_3Bi_2 .

Forme orthorhombique : obtenue par grillage à l'air du bismuth métallique ou par calcination du nitrate de bismuth.

Son spectre de diffraction des rayons X correspond bien à la forme orthorhombique.

Forme cubique : obtenue par trempe rapide dans le mercure de l'oxyde de bismuth fondu.

Son spectre de diffraction des rayons X correspond bien à la forme cubique.

Oxyde de titane : O_2Ti .

Les deux formes quadratiques, rutile et anatase, m'avaient été obligeamment prêtées par feu M. le Professeur Georges URBAIN ; elles provenaient d'une synthèse minéralogique faite d'après la méthode de Hautefeuille (*Ann. Chim. Phys.*, 1865 (4), 4, p. 129) qui consiste à décomposer le titanate de calcium, TiO_3Ca , par un courant de gaz chlorhydrique sec ; la variété rutile s'obtient à 1200° et l'anatase à 700° .

Ces deux variétés se présentent sous la forme de poudres blanches. Nous en avons pris les spectres de diffraction de rayons X qui correspondent bien à ceux du rutile et de l'anatase.

CHAPITRE VII

Application des spectres d'absorption par réflexion à l'étude du système $O_5P_2-O_3Fe_2$ ⁽¹⁾.

Les spectres d'absorption par réflexion de poudres dans l'ultraviolet n'ont jamais été employés, à notre connaissance, à l'étude des systèmes solides. Nous avons appliqué la méthode au système $O_5P_2 - O_3Fe_2$ préparé par Paul BRASSEUR et étudié auparavant par lui (2) au moyen des spectres de diffraction des rayons X. Les poudres ont été obtenues par évaporation, puis calcination à 800° , de mélanges de solutions de sulfate de fer et d'ammonium et de solutions de phosphate d'ammonium. L'étude a porté sur des mélanges dont le rapport $r = \text{mol. } O_3Fe_2 / \text{mol. } O_5P_2$ était compris entre les valeurs extrêmes 0,282 et 2,43.

L'anhydride phosphorique pur, en atmosphère sèche, réfléchit tout l'ultraviolet considéré (4000 à 2400 Å) (voir fig. 16). Les spectres du métaphosphate ($r = 0,333$) et ceux des compositions voisines ($r = 0,282$ et $0,305$) montrent la même bande caractéristique d'absorption continue dont la limite vers les grandes longueurs d'ondes est 3125 Å. Pour les mélanges dont le rapport r est compris entre 0,333 et 0,500, cette bande s'affaiblit progressivement, en même temps qu'apparaît une deuxième bande (limite : 3750 Å) dont l'intensité maxima correspond à $2 O_5P_2. O_3Fe_2$. L'absorption de l'ultra-

(1) BERTON et BRASSEUR, *Comptes Rendus Acad. Sc.*, 211, 1940, p. 258.

(2) BRASSEUR, *Comptes Rendus Acad. Sc.*, 202, 1936, p. 761.

violet augmente ensuite avec la proportion de O_3Fe_2 et passe par un maximum pour la composition correspondant au pyrophosphate ($r = 0,666$) (limite de la bande d'absorption caractéristique $4000 \text{ \AA}$). Les résultats obtenus pour les mélanges intermédiaires entre le pyro et le métaphosphate ne sont pas d'accord avec ceux des spectres de diffraction de rayons X qui n'indiquent, dans ce cas, qu'une superposition des raies des deux sels. Il y a donc incertitude, et l'existence d'un composé tel que $2 O_5P_2 \cdot O_3Fe_2$, devra être vérifiée par une autre méthode d'investigation, l'analyse thermique par exemple.

A partir du pyrophosphate, l'absorption diminue avec la proportion de O_3Fe_2 , et il semble qu'il se forme une solution solide entre le pyro et l'orthophosphate, la limite de la bande d'absorption ne variant pas par sauts brusques, mais d'une façon continue. Le spectre de l'orthophosphate ($r = 1,00$) offre une bande d'absorption continue (limite $3450 \text{ \AA}$) et une bande étroite fort remarquable à $3810 \text{ \AA}$ (1). L'intensité de ces bandes caractéristiques passe par un maximum pour la composition théorique du sel et diminue ensuite progressivement pour des proportions croissantes de O_3Fe_2 , la partie visible du spectre se trouve même de plus en plus absorbée. Pour un phosphate basique, dont l'existence est indiquée par les spectres de diffraction des rayons X, on n'observe pas, dans le visible et l'ultraviolet, des bandes d'absorption caractéristiques, soit que ces bandes se trouvent dans l'infra-rouge, soit que l'absorption de l'oxyde de fer, avec lequel le phosphate basique est mélangé en assez grande proportion, ne masque la couleur de ce dernier. L'oxyde ferrique en poudre absorbe pratiquement tout l'ultraviolet et le visible jusqu'à $5900 \text{ \AA}$.

Tous ces résultats confirment les existences du métaphosphate, du pyrophosphate et de l'orthophosphate ferriques,

(1) L'existence de cette bande étroite doit être liée aux propriétés magnétiques particulières de l'orthophosphate ferrique, comme cela a lieu pour d'autres sels de fer et des composés d'éléments de terres rares. L'orthophosphate ferrique est en effet fortement paramagnétique à l'inverse des autres phosphates (susceptibilité magnétique : $\chi = 72 \cdot 10^{-6}$).

mais non celle d'un phosphate basique tel que $O_5P_2 \cdot 2 O_3Fe_2$. La formation d'un composé intermédiaire entre le métaphosphate et le pyrophosphate devra être vérifiée autrement.

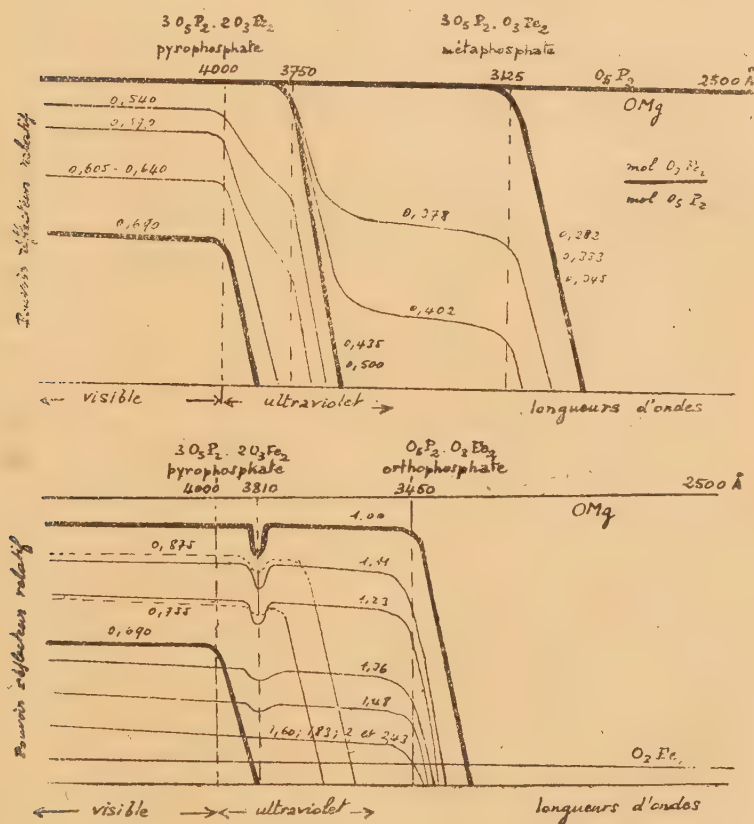


FIG. 16.

Nous devons indiquer, dans ce chapitre, que les spectres ultraviolets d'absorption par réflexion, appliqués à l'étude des systèmes chimiques, ont permis récemment à G. CHAMPETIER et M^{me} MARTON (1), de caractériser deux composés d'addition que forment la cellulose avec l'acide nitrique :



(1) Bull. Soc. Chim. France (5), 10, 1943, p. 102.

En résumé, les spectres d'absorption par réflexion se révèlent comme une méthode de recoupement utile dans l'étude des systèmes solides. Ils complètent les résultats obtenus par les spectres de diffraction de rayons X, ceux-ci ne donnant pas d'une façon immédiate des caractéristiques de groupements chimiques, comme les spectres d'absorption, mais seulement des constantes cristallines.

D'autre part, dans le cas où l'absorption des composés est intense et caractéristique, la lecture des spectres est commode et rapide ; elle peut être faite en effet, en première approximation, sans nécessiter l'emploi d'un micro-photo-mètre.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Les caractéristiques d'absorption lumineuse visible et ultraviolette de beaucoup de solides opaques ou insolubles dans les solvants ordinaires ne peuvent être obtenues, d'une façon commode, qu'en analysant, à l'aide d'un spectrographe, la lumière réfléchie à la surface rugueuse de la substance considérée. Pourtant, malgré l'intérêt que présente cette méthode, les spectres d'absorption par réflexion n'ont jamais fait, pour des substances en poudre, l'objet d'une utilisation systématique en Chimie, en dehors de leur application à l'analyse des terres rares et à la détermination précise de la couleur et du pouvoir réflecteur de pigments pour peintures.

Nous nous sommes donc proposés, après étude et mise au point de la méthode, de montrer l'utilité que peuvent présenter, en Chimie les spectres d'absorption par réflexion de substances en poudre dans le visible et l'ultraviolet.

Dans la première partie de notre thèse, nous montrons que les spectres d'absorption par réflexion de substances en poudre, dans le visible et l'ultraviolet, sont généralement constitués par la superposition du spectre de réflexion pure de la lumière réfléchie à la surface externe et interne des particules pulvérulentes et du spectre d'absorption par transmission de la lumière ayant pénétré plus ou moins profondément à l'intérieur de la poudre.

Pour les substances opaques, dont l'indice d'extinction est plus grand que l'unité, comme pour les métaux, par exemple, nous n'avons obtenu que le spectre de réflexion pure, quel que soit le degré de finesse de la poudre.

Pour les autres substances, amenées par broyage à une grosseur de grains de l'ordre de quelques dizaines de millième de millimètre, les bandes d'absorption par transmission, plus ou moins intenses, sont toujours obtenues.

La prépondérance de l'un des deux spectres, spectre d'absorption par transmission et spectre de réflexion pure, dépend donc du degré d'opacité et de la finesse des grains pulvérulents ; elle dépend, en outre, du tassement subi par la poudre lors de l'aplanissement de la surface pulvérulente obtenu par application et frottement d'une plaque de verre. Mais les caractéristiques des spectres, telles que les maxima et minima d'absorption, ne sont pas sensiblement influencées par ces facteurs, à la limite près de la précision avec laquelle sont lues les longueurs d'ondes correspondantes (± 10 à $50 \text{ \AA}$ suivant les cas). Les maxima et minima d'absorption demeurent alors caractéristiques de la nature chimique et de la structure cristalline, seules, de la poudre considérée.

En conclusion, l'analyse spectrographique de la lumière réfléchie par une surface pulvérulente permet d'obtenir, d'une façon rapide et commode, les caractéristiques qualitatives d'absorption de lumière visible et ultraviolette pour des substances en poudre opaques dont l'étude par transmission serait impossible ou difficile.

L'obtention de valeurs quantitatives, mesurant le degré d'absorption par réflexion, nécessite des mesures de pouvoir réflecteur par rapport à un pouvoir réflecteur étalon, celui de la magnésie. Les poudres doivent alors être examinées dans des conditions comparables, c'est-à-dire posséder une grosseur de grains sensiblement identique et une surface réfléchissante aplanie, par application d'une plaque de verre, sous une pression et avec un frottement bien déterminés.

Dans le cas où les bandes d'absorption sont peu marquées, nous en avons notablement augmenté l'intensité en faisant subir à la lumière incidente des *réflexions successives* sur la surface considérée. Cette méthode nous a permis de déceler des faibles différences d'absorption existant, aussi bien dans

le visible que dans l'ultraviolet, entre des surfaces rugueuses et opaques, comme des surfaces peintes, par exemple, ou des surfaces de poudres. Nous avons ainsi pu distinguer des produits pharmaceutiques de même dénomination, présentant le même aspect à la lumière visible, mais provenant de deux origines différentes.

Nous avons aussi obtenu, par cette méthode simple, pour des taches de sang, plus ou moins vieilles, se trouvant sur du papier ou des tissus, les bandes d'absorption visibles, caractéristiques de l'oxyhémoglobine. L'intensité de ces dernières diminue avec l'âge de la tache.

Dans l'ultraviolet, nous avons pu déceler, de même, moins de 0,5 % d'oxyde de zinc dans de la céruse.

Il est à remarquer toutefois que si l'on veut distinguer, par leurs caractéristiques d'absorption, les constituants de mélanges de poudres, la méthode des spectres d'absorption par réflexions successives, comme d'ailleurs la méthode par transmission, peut être, suivant les substances examinées, tantôt d'une très grande sensibilité, tantôt d'une sensibilité médiocre.

Dans la deuxième partie de notre thèse, nous montrons l'utilité que peuvent présenter, en Chimie, les spectres d'absorption par réflexion de substances en poudre dans le visible et l'ultraviolet et nous nous sommes plus particulièrement attachés à l'étude de l'influence de différents facteurs de structure chimique sur les bandes d'absorption observées.

C'est ainsi que nous avons déterminé l'influence des éléments basiques et celle de l'eau d'hydratation sur les bandes d'absorption de toute une série de nitrates et d'oxalates, ces bandes étant caractéristiques des radicaux acides ; les éléments métalliques d'une même famille chimique ont une influence sensiblement identique sur la position des bandes ; le dérogement à cette règle semble indiquer la formation de complexes comme dans le cas de ces sels en solution.

Nous avons montré que l'eau d'hydratation déplace, pour les nitrates et les oxalates, les bandes d'absorption vers les

grandes longueurs d'ondes, à l'inverse de ce qui a lieu pour d'autres sels comme les chlorures, les sulfates et les salicylates.

Nous avons aussi observé que *les bandes d'absorption des hydroxydes et hydrates d'oxydes* se trouvent déplacées, d'une manière générale, vers les petites longueurs d'ondes par rapport à celles des oxydes correspondants

L'activité chimique très grande de certains hydroxydes, fraîchement précipités, nous a obligés à étudier ces substances au sein même des liquides qui leur ont donné naissance. Cette façon d'opérer présente de l'intérêt pour *déceler la formation de composés intermédiaires solides à vie brève lors de précipitations chimiques.*

Nous avons, d'autre part, entrepris l'étude de l'absorption visible et ultraviolette de *corps solides polymorphes* et avons montré que la variété dont l'absorption s'étend le plus vers les grandes longueurs d'ondes, semble être, en général, la plus soluble et la plus active chimiquement.

Enfin, les spectres d'absorption par réflexion, appliqués à l'étude des *systèmes solides*, tels que O_5P_2 — O_3Fe_2 , se sont révélés comme un complément utile des spectres de diffraction de rayons X, ceux-ci ne donnant pas, d'une façon immédiate, des caractéristiques de groupements chimiques, comme les spectres d'absorption, mais seulement des constantes cristallines.

M. CHAMPETIER et M^{me} MARTON viennent d'ailleurs d'appliquer récemment cette méthode, avec succès, pour caractériser des composés d'addition que forme la cellulose avec l'acide nitrique.

g colloïdal en poudre

O_3Cr_2

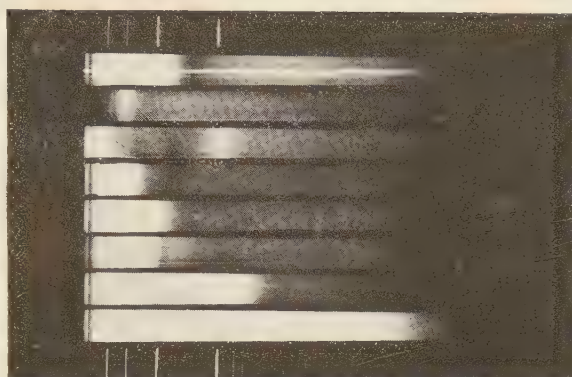
CrO_4Ba

O_2Ti { rutile
anatase

Sb_2 { valentinite
sénarmonite

OMg

Arc au mercure



4358 3651 3130

2536 Å

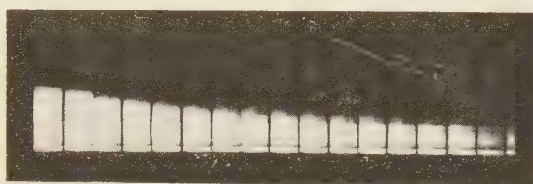
Spectres d'absorption par réflexion de substances en poudre dans l'ultraviolet.

Å

3650

4340

4850



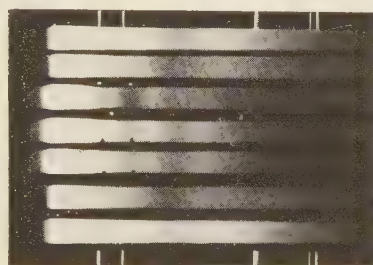
20°

température

600°

Spectres d'absorption par réflexion de OZn en fonction de la température.

Taches
de
sang
sur papier
blanc



{ papier blanc

1 jour

2 jours

4 jours d'âge

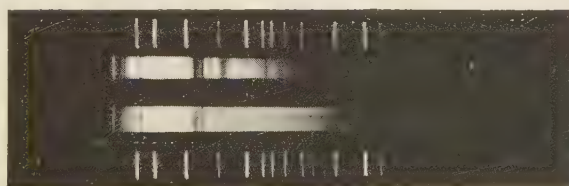
{ papier blanc

Arc au Hg

5770 5460 4358 4046 Å

Réflexions successives sur une tache de sang en fonction de l'âge de la tache.

Arc au Hg



plusieurs réflexions

une réflexion

Arc au Hg

4358 3651 3130

2536 Å

Réflexions successives sur l'oxalate de néodyme en poudre.

BIBLIOGRAPHIE

- I. — *Spectres d'absorption par réflexion, dans le visible et l'ultraviolet, de surfaces opaques non polies, appliquées comme moyen d'investigation en Chimie* (en dehors des spectres de réflexion de terres rares).
- KARL. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1934, p. 1453. Sur les spectres de réflexion.
- SARRAF. — « La couleur des corps par réflexion ». Thèse de Doctorat en Pharmacie. Paris, 1936.
- BILLY et BERTON. — *Comptes Rendus Acad. Sc.*, 206, 1938, p. 1631. Spectres d'absorption par réflexion de substances solides, dans le visible et l'ultraviolet.
- Valeur de la méthode. *Comptes Rendus*, 206, 1938, p. 1958.
- GUILMART (M^{me}) et FREYMAN. — *Rev. d'Optique*, 1938, p. 199. Spectres de réflexion dans l'ultraviolet.
- GUILMART (M^{me}). — *Bull. Soc. Chim. France*, 1938, 5, p. 1209. ; *Comptes Rendus*, 207, 1938, p. 289. Etude par réflexion des spectres d'absorption de substances organiques à l'état solide.
- GUILMART (M^{me}). — *Comptes Rendus*, 208, 1939, p. 574. Absorption des oximes à l'état solide dans l'ultraviolet.
- CHATELAIN (M^{me}). — *Comptes Rendus*, 207, 1938, p. 625. Spectres d'absorption par réflexions ultraviolets de quelques composés du molybdène à l'état solide.
- BERTON. — *Comptes Rendus*, 207, 1938, p. 625. Etude comparée de la couleur visible et ultraviolette des oxydes minéraux et de leurs hydroxydes et hydrates.
- BERTON. — *Comptes Rendus*, 208, 1939, p. 1898. Absorption ultraviolette de corps solides polymorphes.
- BERTON et BRASSEUR. — *Comptes Rendus*, 211, 1940, p. 258. Etude du système $O_3P_2 - O_3Fe_2$ par les spectres de réflexion ultra-violets.
- BERTON. — *Comptes Rendus*, 213, 1941, p. 653. Absorption ultraviolette de nitrates métalliques simples et de quelques nitrates doubles à l'état solide.
- BERTON. — *Comptes Rendus*, 213, 1941, p. 1001. Spectres d'absorption par réflexion, dans l'ultraviolet, d'oxalates métalliques à l'état solide.

- GALLAIS. — *Comptes Rendus*, 214, 1942, p. 552. Spectres d'absorption ultraviolets de quelques cyanures à l'état solide.
- BERTON. — *Comptes Rendus*, 216, 1943, p. 181. Spectres d'absorption par réflexion, dans l'ultraviolet, de produits fraîchement précipités et de solutions colloïdales.
- CHAMPETIER et MARTON (M^{me}). — *Bull. Soc. Chim. France*, 5, 10, 1943, p. 102. Spectres d'absorption ultraviolets de composés d'addition de la cellulose et de l'acide nitrique.

SPECTRES D'ABSORPTION PAR RÉFLEXION ET PAR TRANSMISSION
DANS LE VISIBLE ET L'ULTRAVIOLET, DE SUBSTANCES SOLIDES.

II. — *Spectres d'absorption par réflexion de terres rares :*

HAIDINGER. — *Wien. Ber.*, 8, 1852, p. 97-133.

Voir pour les autres auteurs : *Handbuch der Spektroskopie* de KAYSER, III, p. 447 et le *Traité de Chimie minérale* de PASCAL, t. 8.

III. — *Spectres d'absorption par transmission de substances solides :*

BECQUEREL. — *Ann. Phys.* (6), 14, 1888, p. 170.

AGAFONOFF. — *C. R.*, 123, 1896, p. 490 ; 124, 1897, p. 855.

MEIER. — *Ann. f. Phys.*, 31, 1910, p. 1017 (métaux).

KOENIGSBERGER et KUPFERER. — *Ann. f. Phys.*, 37, 1912, p. 615.

NICHOLS et HOWES. — *Physical Rev.*, 8, 1916, p. 364 (sels d'uranyle).

NICHOLS et MERRITT. — *Id.*, 9, 1917, p. 113 (sels d'uranyle).

KIMURA. TAKEWAKI. — *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res.*, 155, 1928, p. 57.

LEY. — *Z. anorg. Chem.*, 173, 1928, p. 287 (SO₄Cu).

LAUER. — *Ann. d. Phys.*, 87, 1928, p. 197 (aluns de chrome).

MASLAKOWER. — *Z. Phys.*, 51, 1928, p. 702 (nitrate et nitrite de K).

TAYLOR. — *Trans. Faraday Soc.*, 25, 1929, p. 860 (MnO₄K).

KRISHNAN et DAS-GUPTA. — *Nature*, 126, 1930, p. 12 (NO₃K ; NO₃Na).

STRONG et BRICE. — *J. Opt. Soc. Amér.*, 25, 1935, p. 52 (OMg).

DATTA et DEB. — *Phil. Mag.*, 20, 1935, p. 1121 (sels de Co et de Ni).

DUHM. — *Z. Phys.*, 107, 1937, p. 9-589 (SO₄Cu 5 OH₂ et 5 OD₂).

GLOCKLER et DIETMEIER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 753 (ClK—Cl₂Cu).

Pour les halogénures voir principalement :

HILSCH et POHL. — *Z. f. Phys.*, 57, 1930, p. 145 ; 59, 1930, p. 812 ; 64, 1930, p. 606 ; 77, 1932, p. 421.

IV. — *Spectres d'absorption dans le visible et l'ultraviolet de substances solides en fonction de la température et de la pression.*

a)

HOUSTON. — *Chem. News.*, 24, 1871, p. 177.

KÖNIGSBERGER et KUPFERER. — *Ann. d. Phys.*, 37, 1912, p. 601.

NAGAOKA. — *Math. Phys. Soc. Tokyo. Proc.*, 8, 1916.

ROSE. — *Z. Phys.*, 6, 1921, p. 165 (SHg).

FUKUDA. — *Kyoto Coll. Sci. Mem.*, 4, 1921, p. 351 (Soufre).

BECQUEREL. — *C. R.*, 181, 1925, p. 758 ; *K. Akad. Amsterdam Proc.*, 29, 1926, p. 264

FUNCK. — *Z. wiss. Phot.*, 23, 1924, p. 73 (borax et phosphates), p. 264.

OBREIMOW et HAAS. K. — *Akad. Amsterdam. Proc.* 31, 353, 1928 ; 32, 1929, p. 1324.

LEROUX. — *C. R.*, 188, 1929, p. 904, 187, 1928, p. 338 ; *J. Phys. Radium*, 9, 1928, p. 365 (sel gemme ; tourmaline).

MAC LENNAN, SMITH et WILHELM. — *Phil. Mag.*, 12, 1931, p. 833 (Ag).

OBREIMOW et HAAS. — *Com. Phys. Lab. Univ. Leiden*, 1929, n° 191. a ($\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$).

FESEFELDT. — *Z. Phys.*, 64, 1930, p. 623-741 (halogénures alcalins).

SCHAUMANN. — *Z. f. Phys.*, 76, 1932, p. 1.

SPEEDING et NUTTING. — *J. Chem. Phys.*, 2, 1934, p. 421 (aluns de Cr).

DU BOIS et ELIAS. — *Ann. d. Phys.*, 4, 1935, p. 617.

PRIKHOTKO, RUHEMAN et FEDERITENKO. — *Phys. Z. d. Sowjetunion*, 7, 1935, p. 4-410 (O_2).

GIELESSEN. — *Ann. d. Phys.*, 5, 1935, p. 537 (sels de Mn).

OBREIMOW et PRIKHOTJKO. — *Phys. Z. d. Sowjetunion*, 2, 1, 1936, p. 34 (anthracène et phénanthrène).

b)

Influence de la pression sur l'absorption visible de quelques substances solides :

SELENYI. — *Deutsch. Phys. Gesell. Verh.*, 15, 1913, 290 (rubis) (expérience négative).

PRZIBRAM. — *Akad. Wiss. Wien. Ber.*, 138, 2a, 1929, p. 5-263 (fluorine colorée) (influence très faible de la pression).

RÉFLEXION DE LA LUMIÈRE VISIBLE ET ULTRAVIOLETTE
PAR DES SURFACES NON POLIES.

V. — *Etudes théoriques et pratiques.*

- FESSENKOFF. — *Comptes Rendus*, 158, 1914, p. 1271.
GRABOWSKI. — *Astrophys. J.*, 39, 1914, p. 299.
NUTTING. — *Amer. Illum. Eng. Soc. Trans.*, 9, 1914, p. 571.
CHÉNEVEAU-AUDUBERT. — *C. R.*, 1919, 168, p. 553-684-766-937.
CHINMAYANANDAM. — *Physical Rev.*, 12, 1919, p. 96.
TROTTER. — *Illum. Eng. London*, 12, 1919, p. 243.
POKROWSKI. — *Z. f. Phys.*, 35, 1925, p. 34 ; 36, 1926, p. 390 et 472.
BERRY. — *Opt. Soc. Amer. J. Rev. Sc. Instr.*, 7, 1923, p. 627.
WORONKOFF-POKROWSKI. — *Z. f. Phys.*, 20, 19, p. 358.
JAFÉ, DAILIDE. — *Ann. d. Phys.*, 2, 1929, p. 1.
ORNSTEIN, VAN DER BERG. — *Physica*, 4, 1937, p. 1181.
WORONKOFF, POKROWSKI. — *Koll. Zeit.*, 45, 1928, p. 1.
HASCHE. — *Ann. d. Phys.*, 8, 1931, p. 47.
POKROWSKI. — *Koll. Z.*, 55, 1931, p. 321.
DOURGNON, WAGUET. — *Comptes Rendus*, 192, 1931, p. 406.
SARRAF. — Thèse sur la Couleur des corps par réflexion. Paris, 1936.
WEIGEL OTT. — *Z. f. Instrum.*, 51, 1931, p. 61.
JUDD, HARRISON, etc... — *Bureau of Standards. J. of Res.*, 19, 1937, p. 287.
AMY, SANNIE, SARRAF. — *Rev. Optique*, 16, 1937, p. 81.
KOLLER. — *Gén. Electr. Rev.*, 39, 1936, p. 232.
GUILLOT. — *Bull. Soc. Philom.*, 116, 1933, p. 13.
KARL. — *Bulletin Soc. Chim. France*, 1934, p. 1453.
BILLY, BERTON. — *Comptes Rendus*, 206, 1938, p. 1631 et 1958.
GUILMART, FREYMANN. — *Rev. d'Optique*, 1938, p. 199.
ANGERER, BRAND. — *Z. f. techn. Phys.*, 19, 1938, p. 254.

V. — *Pouvoir réflecteur de substances diffusantes diverses.*
Visible.

- COBLENTZ. — *Bull. Bur. Stand.*, 1913, 9, p. 321.
KOENIGSBERGER. — *Ann. Phys.*, 43, 1914, p. 1205.
TAYLOR. — *J. O. S. A.*, 24, 1934, p. 192.
LUCKIESH. — *J. O. S. A.*, 19, 1929, p. 1.
RATHENEAU. — *Physica*, 111, 1936.
GOODEVE. — *Faraday Soc. Trans.*, 33, 1937, p. 340.
SMITH. — *Opt. Soc. Trans.*, 33, 1902, p. 150.
ZWERMANN, ANDREWS. — *Am. Ceram. Soc.*, 23, 1940, p. 93 (porcelaine).

VI. — *Pouvoir réflecteur de papier ou de substances fibreuses.*

- WORONKOFF, POKROWSKI. — *Koll. Z.*, 45, 1928, p. 1.
SCHULZ. — *Z. f. Phys.*, 31, 1925, p. 496 (papier).
WORONKOFF. — *Z. techn. Phys.*, 5, 1924, p. 99.
PELTON. — *Optical Soc. Trans.*, 31, 1929-1930, p. 184 (lustre de fibres textiles).
SARRAF. — Thèse sur la Couleur des corps par réflexion. Paris, 1936 (papier).
VAN ARSDEL. — *J. O. S. A.*, 21, 1931, p. 347 (papier).
FOOTE. — *Paper Trade J.*, 108, n° 10, 1939, p. 33.
VAN DEN AKKER. — *Paper Trade J.*, 108, n° 20, 1939, p. 45.
HUNTER. — *Paper Trade J.*, 100, 1937, n° 26, p. 35 ; *Techn. Assoc. Pap.*, 18, 1935, p. 1105.
MOOM, CETTEL. — *J. O. S. A.*, 28, 1938, p. 277 (tissus).
LAURENCE. — *J. O. S. A.*, 31, 1941, p. 9 (papier, tissus, métaux ; lum. polarisée).

VII. — *Pouvoir réflecteur de plaques et papiers photographiques.*

- MAC RAE, TOLMAN. — *J. O. S. A.*, 20, 1930, p. 565.
DUNBAR. — *Optic. Soc. Trans.*, 32, 1932, p. 184.
KLUGHARDT. — *Phot. Ind.*, 34, 1936, p. 761.

VIII. — *Pouvoir réflecteur et couleur de pigments.*

- COCHRANE. — *Proc. Roy. Soc. Edinburgh.*, 35, 1914-1915, p. 146.
Pouvoir réflecteur de pigments dans l'ultraviolet.
WILCOCK-SOLLER. — *Ind. Eng. Chem.*, 35, 1940 ; p. 1446.
OSTWALD. — *Kolloïd Z.*, 16, 1915, p. 1. Théorie des pigments.
MERVIN. — *Amer. Soc. Testing Materials Proc.*, 17, 1917, p. 1.
Grosseur des grains et propriétés optiques des pigments.
ORYNG. — *Phys. Z.*, 26, 1925, p. 185. Théorie de la couleur de pigments brillants.
PFUND. — *Proc. Amer. Soc. Testing. Materials*, 23, II, 1923, p. 369.
Propriétés optiques des pigments dans l'ultraviolet.
HALLETT. — *Proc. Amer. Soc. Testing Materials*, 23, 1923, p. 379.
NELSON. — *Proc. Amer. Soc. Testing Materials*, 22, 1922, p. 485.
STUTZ. — *J. Franklin Inst.*, 200, 1925, p. 87.
PFUND. — *J. Franklin Inst.*, 189, 1920, p. 371. Colorimétrie de surfaces presque blanches.
SCHRODINGER. — *Ann. d. Phys.*, 62, 1920, p. 603. Théorie de la couleur des pigments.
POWELL, KELLOGG. — *Trans. Illum. Eng. Soc.*, 21, 1926, p. 70.
Pouv. réflecteur de peintures blanches et qualité.

- LEWIS. — *J. Soc. Dyers Colourists*, 43, 1927, p. 391. Spectroscopie moderne appliquée aux industries textiles.
- GARDNER. — 1930. *Inst. Paint. and Varnish Researches*. Washington. Physical and Chemical examination of Paints.
- DRAVES. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 21, 1931, p. 336. Mesures pouvoir réflecteur des peintures.
- RUPERT. — *J. O. S. A.*, 20, 1930, p. 661. Etude spectrale pigments primaires et mélanges.
- NUTTING. — *J. O. S. A.*, 24, 1934, p. 135. Détection de faibles différences de couleur dans textiles.
- GULKE, FITZIMONS. — *Trans. Faraday Soc.*, 30, 1934, p. 512. Pouvoir réflecteur de textiles colorés.
- CUNLIFFE. — *J. Textile Inst.*, 18, 1927, p. 291. Pouvoir réflecteur de tissus colorés.
- LASAREFF. — *Ac. Sci. U. R. S. S. Léninegrad*, 1927. Atlas des spectres de substances colorées.
- FORMANEK, KNOP. — *Untersuchung und Nachweise organischer Farbstoffe auf spektroskopischen Wege*. Berlin, Springer, 1926.
- INGALES. — *Amer. Paint. and Varnish Manufact. Assoc. Educ. Bureau Scientif. Section Proceedings*, n° 297, VII, 1928. Spectres de réflexion de peintures.
- CELLERIER. — Association suisse pour essai des matériaux. Zurich, Rapport n° 20, 1930. Italie. Associazione nazion. Svilupp. Illuminazione. *Bollettino*, n° 12, 1930, p. 11. Etude de la couleur des peintures.
- CUNLIFFE. — *Manchester British Cotton Research Assoc. Didsbury Shirley Institute Memoire*, vol. VI.
- NUTTING. — *Textile Research*, 5, 1935, p. 391. Spectrophotomètre avec polariseur pour l'étude des textiles.
- MEACHAM. — *Amer. Paint. J.*, 23, 1938, p. 23. Couleur des peintures.
- STUTZ. — *J. O. S. A.*, 21, 1931, p. 333.
- DRAVES. — *J. O. S. A.*, 21, 1931, p. 336.
- DE RHODEN. — 18^e Congr. Chim. Ind. C. R., 1938, p. 1071 (Nancy) Contrôle des propriétés optiques des peintures et émaux blancs.
- ANDREWS, ZWERMANN. — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 22, 1939, p. 65. Couleur d'émaux.
- KUBELKA-MUNK. — *Z. f. techn. Phys.*, 12, 11 a, 1931, p. 593.

IX. — Pouvoir réflecteur et couleur de substances solides diverses.

- MICHELSON. — *Phil. Mag.*, 6, 21, 1911, p. 554. Couleurs métalliques d'oiseaux et d'insectes.
- LORD RAYLEIGH. — *Roy. Soc. Proc.*, 128, 1930, p. 624 ; *J. Scientific Instruments*, 7, 1930, p. 34. Couleurs irisées d'oiseaux et d'insectes.

- KOWALSKI. — *Nature*, 86, 1911, p. 144. Réflexion de la lumière ultraviolette solaire par la neige.
- HULBURT. — *J. O. S. A. et R. S. I.*, 17, 1928, p. 23. Réflexion visible et ultraviolette neige, sable et autres substances.
- KALITIN. — *Proc. Ind. Intern. Congr. Soil. Sci. Leningrad*, 1930, I, p. 40, 1932.
- KIMBALL. — *Weather Review. Monthly*, 54, 1926, p. 453. Pouvoir réflecteur de terrains variés.
- KIMBALL. — *Hand. Monthly Weather Review.*, 57, 1929, p. 291 ; 58, 1930, p. 280.
- KALITIN. — *Monthly Weather Review*, 58, 1930, p. 59. Pouvoir réflecteur de la neige.
- MARTINOZZI. — *N. Cimento*, 5, 1928, p. 318. Pouvoir réflecteur de sols (bâtiments).
- BECKETT. — *Phys. Soc. Proc.*, 43, 1931, p. 227. Pouvoir réflecteur de surfaces dans les bâtiments.
- MICHAUD, TRISTAN. — *Archives Sciences*, 37, 1914, p. 47. Couleur ultraviolette de fleurs.
- RICHTMYER. — *Opt. Soc. Am. J. Rev. Sci. Instruments*, 7, 1923, p. 151. Réflexion de l'ultraviolet par les fleurs.
- SPOHN, PLANTA. — *Abt. E. Z. wiss. Biol.*, 23, 1934, p. 240. Réflexion à la surface de feuilles.
- BRUNSTING et SHEARD. — *J. O. S. A. et R. S. I.*, 18, 1929, p. 349. Pouvoir réflecteur de substances vivantes.
- LOEWENSTEIN. — *Soap.*, 15, 1939, p. 31. Vérification du degré de blanchiment du linge par réflexion.

X. — Réflectomètres.

Teintomètres :

- LOVIBOND. — *J. Soc. Dyers. Col.*, 1887, 3, p. 186.
- IVES. — *Trans. Ill. Eng. Soc. Amér.*, 1908, 3, p. 627 ; 1909, p. 344.
- VON HUBL. — *Phys. Z.*, 1917, 18, p. 270.
- IVES. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1923, 7, p. 243.
- JONES. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1920, 4, p. 420.
- BAWTREE. — *J. Oil. Col. Chem. Assoc.*, 1921.
- BLOCH. — *Z. f. techn. Phys.*, 1923, 4, p. 175.
- PULFRICH. — *Z. f. Instrum.*, 1925, 45, p. 35, 116, 521.
- GUILD. — *Trans. Opt. Soc.*, 27, 1925 ; 1926, p. 106.
- FOUILLEUL. — *Recherches et Inv.*, 1929, 10, p. 114.
- TOUSSAINT. — *Recherches et Inv.*, 1929.

Spectrophotomètres pour la lumière réfléchie :

- NUTTING. — *Bull. Bur. Stand.*, 1913, 9, p. 1.
- OSTWALD. — *Phys. Z.*, 1916, 17, p. 328 ; 1921, 22, p. 88. *Die Farbenlehre*. Unesma Edit. Leipzig, 1919.

- PRIEST. — *J. O. S. A.*, 1924, 8, p. 173 ; 1924, 4, p. 503.
KEUFFEL. — *J. O. S. A.*, 1925, 11, p. 403.
KARRER. — *J. O. S. A.*, 5, 1921, p. 96. Sphère d'Ulbricht.
TAYLOR. — *Bureau Standards Bull. Sci. Pap.*, n° 391, 1920, p. 421 ;
Illum. Eng. London, 13, 1920, p. 265.
LITTLE. — *Amer. Ill. Eng. Soc. Trans.*, 18, 1923, p. 333.
ROSA, TAYLOR. — *Bur. Standards Sci. Papers*, n° 447, 1922, p. 281.
WEAVER, SCHACKLEFORD. — *Amer. Illum. Eng. Soc. Trans.*, 18,
1923, p. 290.
HARDY. — *J. O. S. A.*, 1929, 18, p. 96.
DUNOYER. — *Confér. Actual. Sci. Ind.*, 1929, p. 106.
WEIGEL, OTT. — *Z. f. Instrum.*, 51, 1931, p. 61.
BOLLMANN. — *Z. f. wiss. Phot.*, 33, 1934, p. 167.
TAYLOR (erreurs en réflectométrie). — *J. O. S. A.*, 25, 1935, p. 51.
GIBSON. — *J. O. S. A.*, 1931, 21, p. 564 (photoélectrique).
BARNARD, MAC MICHAEL. — *J. O. S. A.*, p. 605.
BERGMANN. — *Z. f. techn. Phys.*, 14, 1933, p. 157.
SHARP, ECKWEILLER. — *J. O. S. A.*, 23, 1933, p. 246.
DUFFIEUX. — *Rev. d'Optique*, 11, 1932, p. 212.
MAC NICHOLAS. — *Bur. Standards J. Res.*, 13, 1934, p. 211.
OWEN, DAVIES. — *Phot. J.*, 74, 1934, p. 464 (œil et photoélectrique).
FERGUSON. — *Read. Phot. J.*, 74, 1934, p. 249.
TAYLOR (ultraviolet). — *Trans. I. E. S.*, 15, 1920, p. 811 ; *J. O. S.*
A., 21, 1931, p. 776.
BENFORD. — *J. O. S. A.*, 21, 1931, p. 165.
NUTTING. — *J. O. S. A.*, 24, 1934, p. 135.

Voir aussi : Dictionary of Applied Physics. Glazebrook, 1923
(Mc. Millan, édit. Londres).

XI. — Réflexion pure sélective.

- HAVELOCK. — *Proc. Roy. Soc. A.*, 86, 1911, p. 1. Maxima d'absorption et réflexion sélective.
WOOD. — *Optique Physique*. Gauthier-Villars, 1914.
HULBURT. — *Astrophys. J.*, 46, 1917, p. 1.
JOOS. — *Phys. Z.*, 29, 1928, p. 117. Rayons résiduels dans le visible.
HILSCH, POHL. — *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math. Phys. Klasse*, 2, 1929, p. 73. Première fréquence propre ultraviolette de quelques cristaux simples.
SCHAEFER. — *Z. f. Physik.*, 75, 1932, p. 687. Rayons restants dans l'ultraviolet.
HLUCKA. — *Z. f. Physik.*, 103, 1936, p. 246.

XII. — Réflexion de surfaces polies.

a) Sulfures métalliques :

- MERWIN. — *Washington Ac. Sci. J.*, 5, 1915, p. 341.
ASAGOE et KUMAGAI. — *Mem. Coll. Sci. Kyoto*, 9, 1926, p. 439.
MEYER. — *J. Optical Soc. Amer.*, 13, 1926, p. 557.
TYNDALL. — *Physical Rev.*, 21, 1923, p. 162.
COBLENTZ et HUGHES. — *Bur. Stand. Sci. Papers*, n° 493, 1924, p. 577.
CONSTABLE. — *Roy. Soc. Proc.*, 1929, 125, p. 630.
PFUND. — *J. O. S. A.*, 24, 1934, p. 99.
CAPDECOMME. — *Comptes Rendus*, 202, 1936, p. 2061.
ORCEL et FASTRE. — *C. R.*, 1935, 200, p. 1485.
CISSARZ. — *Z. Kryst.*, 1932, 82, p. 438 ; 1931, 79, p. 445.

b) Minéraux opaques :

- ORCEL. — *C. R.*, 187, 1928, p. 1055.
PHILLIPS. — *Mineral Mag.*, 23, 1933, p. 458.
ORCEL. — *Bull. Soc. Franç. Minéral.*, 1930, 53, p. 301.

c) Cristaux :

- FREED et SPEDDING. — *Phys. Rev.*, 35, 1930, p. 212 (Cl,Sm).
CISSARZ. — *Z. f. Kryst.*, 82, 1932, p. 438.
PFUND. — *Phys. Rev.*, 32, 1928, p. 39 (ClNa).
RATHENEAU. — *Physica*, 5, 1938, p. 417 (ultraviolet lointain).

d) Métaux ; voir principalement :

- COBLENTZ. — *Bur. Stand. J. Res.*, 2, 1929, p. 343 ; *J. Franklin. Inst.* (visible, U.-V. et I.-R.). 170.
GLEASON. — *Nat. Academy Sci. Proc.*, 15, 1929, p. 551 (ultraviolet lointain).

e) Alliages : suivant leur composition :

- KURODA. — *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.*, 12, 1930, p. 308.
ANDO. — *Mem. Coll. Sci. Kyoto. Imp. Univ. A.*, 11, 1928, p. 43.
LOWERY, WILKINSON, SMARE. — *Phys. Soc. Proc.*, 49, 1937, p. 345.
MOTT. — *Phys. Soc. Proc.*, 49, 1937, p. 354.

XIII. — Influence de la nature de la surface sur le pouvoir réflecteur.

- COSSI. — *Acc. Sci. Torino. Atti*, 63, 1927-1928, p. 287. Pouvoir réflecteur de films métalliques suivant l'épaisseur.
AMY. — *Rev. Optique*, 6, 1927, p. 305. Réflexion sur le verre suivant l'état de sa surface.

- O'BRYAN. — *Phys. Rev.* 38., 1931, p. 32.
ANDO. — *Kyoto Col. Sci. Mem.*, 11, 1928, p. 85. Degré de ternissement d'un métal.
BHATNAGAR, SHRIVAJTAVA et MITRA. — *J. Indian Chem. Soc.*, 5, 1928, p. 329. Structure de surfaces et pouvoir réflecteur.
ROUARD. — *Ann. Phys.*, 7, 1937, p. 291. Pouvoir réflecteur de films d'argents et d'or.

XIV. — Pouvoir réflecteur et propriétés chimiques.

- SMAKULA. — *Z. f. Phys.*, 88, 1934, p. 114 (métaux).
TRONSTAD. — *Faraday Soc. Trans.*, 29, 1933, p. 502. Pouvoir réflecteur de métaux et catalyse.
BORGMANN et TRONSTAD. — *Faraday Soc. Trans.*, 30, 1934, p. 349. Propriétés optiques et passivité du fer et de l'acier.

XV. — Traités généraux.

- Traité de Physique de CHWOLSON, OLIVIER, BOUASSE et BRUHAT.
RAMART-LUCAS (M^{me}). — *Traité de Chimie organique de Grignard*, t. II. Spectres d'absorption ultraviolets de substances organiques en solution.
MARTINET. — *Idem*. Couleur de substances organiques.
MARTINET. — Doin, édit., 1924. Couleur et constitution chimique.
FLEURY. — Hermann, édit., 1930. Etude physique des couleurs.
VAN ARKEL et BOER. — Alcan, 1936. La valence et l'électrostatique.
VLÈS. — Introduction à la Photochimie biologique (Vigot, 1942).
-

TABLE DES MATIÈRES

Spectres d'absorption par réflexion dans le visible et l'ultraviolet de substances en poudre.

PRÉFACE	5
INTRODUCTION	7
CHAPITRE PREMIER. — Analyse de la lumière visible et ultraviolette réfléchie par une substance pulvérulente.....	14
CHAPITRE II. — Influence du degré d'opacité et de l'état de la surface de la substance pulvérulente sur le spectre d'absorption par réflexion.....	26
CHAPITRE III. — Méthode des réflexions successives.....	31
CHAPITRE IV. — Méthode d'obtention des spectres d'absorption par réflexion.....	35
CHAPITRE V. — Appareils employés pour examiner les spectres d'absorption par réflexion de substances en poudre dans le visible et l'ultraviolet.....	48
CHAPITRE VI. — Spectres d'absorption par réflexion de mélanges de poudres	55

Applications à la Chimie des spectres d'absorption par réflexion dans le visible et l'ultraviolet de substances en poudre.

CHAPITRE PREMIER. — Caractéristiques des spectres d'absorption par réflexion dans le visible et l'ultraviolet de substances en poudre	59
CHAPITRE II. — Considérations théoriques sur les caractéristiques des spectres d'absorption par réflexion de substances en poudre dans le visible et l'ultraviolet.....	64
CHAPITRE III. — Influence des éléments basiques et de l'eau d'hydratation sur les bandes d'absorption ultraviolettes de nitrates et d'oxalates métalliques solides.....	67
CHAPITRE IV. — Spectres d'absorption par réflexion de produits fraîchement précipités.....	78

CHAPITRE V.—Etude comparée de la couleur visible et ultraviolette d'oxydes minéraux et de leurs hydroxydes et hydrates	83
CHAPITRE VI.—Relations entre les propriétés physiques et chimiques et l'absorption ultraviolette de substances polymorphes	89
CHAPITRE VII. — Etude du système $O_5P_2—O_5F_2$ par les spectres d'absorption par réflexion dans l'ultraviolet...	97
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS	101
PLANCHE DES SPECTRES	104 bis
BIBLIOGRAPHIE	105

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté :

Le Microscope électronique.

Vu et approuvé :

Paris, le 26 mai 1943.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

PAUL MONTEL.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Gilbert GIDEL.

